

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-272202

(43)Date of publication of application : 30.09.2004

(51)Int.Cl.

G02B 5/30
G02F 1/1335
G02F 1/13363

(21)Application number : 2003-330496

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 22.09.2003

(72)Inventor : SHIRATO KENTARO

(30)Priority

Priority number : 2003044499 Priority date : 21.02.2003 Priority country : JP

(54) POLARIZING PLATE, CIRCULARLY POLARIZING PLATE, AND ELLIPTICALLY POLARIZING PLATE

(57)Abstract: -

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polarizing plate, an elliptically polarizing plate, and a circularly polarizing plate which are made of polyvinyl alcohol, are improved in color unevenness and color void, and have excellent durability.

SOLUTION: This polarizing plate is prepared by pasting a protection film to a polarizer made of polyvinyl alcohol and cured with boric acid. When the polarizer is measured by ¹¹B-NMR by using a saturated aqueous solution of boric acid as a standard material, chemical shifts are observed at -3 ppm and 11 ppm, and a value obtained by dividing the peak intensity at the -3 ppm chemical shift by the peak intensity at the 11 ppm chemical shift is 4 or larger.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-272202

(P2004-272202A)

(43) 公開日 平成16年9月30日 (2004.9.30)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/30	G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
G 0 2 F 1/1335	G 0 2 F 1/1335 5 1 0	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/13363	G 0 2 F 1/13363	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2003-330496 (P2003-330496)	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成15年9月22日 (2003. 9. 22)		神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
(31) 優先権主張番号	特願2003-44499 (P2003-44499)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(32) 優先日	平成15年2月21日 (2003. 2. 21)	(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(74) 代理人	100090343 弁理士 濱田 百合子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 偏光板、円偏光板、楕円偏光板

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、色ムラや色ヌケが改善され、耐久性に優れたポリビニルアルコール系の偏光板、楕円偏光板、及び円偏光板を提供すること。

【解決手段】 ホウ酸で硬膜したポリビニルアルコールからなる偏光子に保護膜を貼合し、該偏光子を標準物質としてホウ酸飽和水溶液を用い、¹¹B-NMRで測定したときに、-3 p p mおよび11 p p mに化学シフトが観測され、かつ化学シフト-3 p p mのピーク強度を11 p p mのピーク強度で除した値が4以上である偏光板。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホウ素化合物で硬膜したポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜を貼合した偏光板において、該偏光子を、標準物質としてホウ酸飽和水溶液を用いて ^{11}B -NMRで測定したときに、 -3 ppm および 11 ppm に化学シフトが観測され、かつ化学シフト -3 ppm のピーク強度を 11 ppm のピーク強度で除した値が4以上であることを特徴とする偏光板。

【請求項 2】

偏光子の膜厚が $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $18\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の偏光板。

【請求項 3】

偏光子のホウ素化合物含有量が 200 kg/m^3 以上 350 kg/m^3 未満であることを特徴とする請求項 2 に記載の偏光板。

【請求項 4】

前記偏光子が、膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコールフィルムを延伸して得られることを特徴とする請求項 3 記載の偏光板。

【請求項 5】

前記偏光子が、膜厚が $60\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコールフィルムを延伸することにより得られる偏光子であって、偏光子の吸収軸と保護膜の遅相軸の交差角が 10° 以上 90° 以下であることを特徴とする請求項 2 または 3 記載の偏光板。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれかに記載の偏光板に位相差フィルムが貼り合わされていることを特徴とする楕円偏光板。

【請求項 7】

請求項 1～5 のいずれかに記載の偏光板に $\lambda/4$ 板が貼り合わされていることを特徴とする円偏光板。

【請求項 8】

(a) 請求項 1～5 のいずれかに記載の偏光板に、液晶性分子から形成された光学補償フィルムが貼り合わされており、

(b) 該光学補償フィルムが、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 1 光学異方性層および第 2 光学異方性層の二層を含み、

(c) 第 1 光学異方性層および第 2 光学異方性層に含まれる棒状液晶性化合物の少なくともいずれかが下記一般式 (I) で表され、

(d) 第 1 光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に π であり、第 2 光学異方性層の測定波長 550 nm における位相差が実質的に $\pi/2$ であり、そして

(e) 第 2 光学異方性層の面内の遅相軸と第 1 光学異方性層の面内の遅相軸との角度が $60 \pm 5^\circ$ である、

ことを特徴とする円偏光板。

一般式 (I) : $\text{Q1-L1-A1-L3-M-L4-A2-L2-Q2}$

上記一般式 (I) 中 :

Q1およびQ2は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表し、かつL3およびL4の少なくとも一方が $-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$ 基を表す。

A1およびA2は、炭素原子数2から20を有するスペーサー基を表す。

Mはメソゲン基を表す。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶表示装置に好適に用いられ、耐久性に優れる薄膜の偏光子、偏光板、楕円偏光板、及び円偏光板に関する。

【背景技術】

【0002】

偏光板は液晶表示装置（以下、LCD）のモジュールに1枚もしくは2枚貼合され、透過光および不透過光の特性を決める基幹部材であり、LCD市場規模の拡大に伴い、偏光板産業の重要度も増加している。一般に、偏光板は透過光を直線偏光とする機能を有する吸収型偏光子の両面あるいは片面に、接着剤を用いて保護膜を貼合した構成を基本にしており、さらに保護膜の上に保護フィルムを貼合したり、液晶モジュールと貼合するため粘着剤層やセパレートフィルムを積層した形で出荷され、LCD産業において使用されている。

偏光子は、ヨウ素および/または二色性染料、ホウ素化合物、およびポリビニルアルコール（以下、PVA）が主要な構成素材である。ヨウ素および/または二色性染料を高度に配向することにより吸収2色性が発現し、透過光の直線偏光化が可能になるが、PVAは高度に配向したヨウ素および/または二色性染料の媒体として機能し、延伸によりヨウ素および/もしくは二色性染料と同じ方向に配向している。ホウ素化合物はPVAを架橋することにより、PVAの配向状態、さらにヨウ素および/もしくは二色性染料の配向状態を安定化する機能を担っている。

近年、液晶表示装置のサイズが大型化するに伴い、偏光子の経時での収縮に基づく色ムラや色ヌケが問題になっている。大型液晶表示装置における色ムラや色ヌケを改善するため、偏光子の薄膜化により収縮力を低下させる方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）

【0003】

しかしながら、PVAは吸湿性であるためPVAフィルムからなる偏光子は高温多湿の環境下では劣化しやすく、本発明者の検討により、特に偏光子を薄膜化した場合の湿熱耐久性が悪化することが判明した。

従来、偏光板の耐久性の改良法としては、ホウ素化合物水溶液処理を2回以上にわたって行う方法（特許文献2）、延伸後ホウ酸処理し、さらにZn含浸処理を行う方法（特許文献3）、ノルボルネン系保護膜を使用する方法（例えば、特許文献4）などが提案されている。しかしながら、特許文献2や3に記載された方法は、薄膜偏光子の湿熱耐久性の改良効果が乏しく、また、ノルボルネン系樹脂を保護膜に使用する方法は、偏光子との貼合が容易でなく、またコストアップを伴うため好ましくないことが、本発明者の検討により判明した。

【特許文献1】特開2002-06133号公報

【特許文献2】特開平10-142422号公報

【特許文献3】特開2003-29043号公報

【特許文献4】特開2002-90546号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、色ムラや色ヌケが改善され、耐久性に優れたポリビニルアルコール系の偏光板、楕円偏光板、及び円偏光板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、下記構成の偏光板が提供され、本発明の上記目的が達成される。

【0006】

1. ホウ素化合物で硬膜したポリビニルアルコールからなる偏光子の少なくとも片側に保護膜を貼合した偏光板において、該偏光子を、標準物質としてホウ酸飽和水溶液を用いて¹¹B-NMRで測定したときに、-3ppmおよび11ppmに化学シフトが観測され、かつ化学シフト-3ppmのピーク強度を11ppmのピーク強度で除した値が4以上であることを特徴とする偏光板。

2. 偏光子の膜厚が8μm以上18μm以下であることを特徴とする前記1記載の偏光板。

3. 偏光子のホウ素化合物含有量が200kg/m³以上350kg/m³未満であるこ

30

40

50

とを特徴とする前記 2 に記載の偏光板。

4. 前記偏光子が、膜厚が $20\ \mu\text{m}$ 以上 $60\ \mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコールフィルムを延伸して得られることを特徴とする前記 3 記載の偏光版。

5. 前記偏光子が、膜厚が $60\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下のポリビニルアルコールフィルムを延伸することにより得られる偏光子であって、偏光子の吸収軸と保護膜の遅相軸の交差角が 10° 以上 90° 以下であることを特徴とする前記 2 または 3 に記載の偏光板。

6. 前記 1～5 のいずれかに記載の偏光板に位相差フィルムが貼り合わされていることを特徴とする楕円偏光板。

7. 請求項 1～5 のいずれかに記載の偏光板に $\lambda/4$ 板が貼り合わされていることを特徴とする円偏光板。 10

8. (a) 前記 1 から 5 のいずれかに記載の偏光板に、液晶性分子から形成された光学補償フィルムが貼り合わされており、

(b) 該光学補償フィルムが、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第 1 光学異方性層および第 2 光学異方性層の二層を含み、

(c) 第 1 光学異方性層および第 2 光学異方性層に含まれる棒状液晶性化合物の少なくともいずれかが下記一般式 (I) で表され、

(d) 第 1 光学異方性層の測定波長 $550\ \text{nm}$ における位相差が実質的に π であり、第 2 光学異方性層の測定波長 $550\ \text{nm}$ における位相差が実質的に $\pi/2$ であり、そして

(e) 第 2 光学異方性層の面内の遅相軸と第 1 光学異方性層の面内の遅相軸との角度が $60 \pm 5^\circ$ である、 20

ことを特徴とする円偏光板。

一般式 (I) : $Q1-L1-A1-L3-M-L4-A2-L2-Q2$

上記一般式 (I) 中 :

Q1 および Q2 は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L1、L2、L3 および L4 は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表し、かつ L3 および L4 の少なくとも一方が $-O-CO-O-$ 基を表す。

A1 および A2 は、炭素原子数 2 から 20 を有するスペーサー基を表す。

M はメソゲン基を表す。

【発明の効果】

【0007】

本発明の偏光子は、4 架橋点を有するホウ素原子の比率が高く、薄膜で、ホウ素化合物含有量が適切なので、大型液晶表示装置における色ムラや色ヌケが少なく、耐久性に優れる。 30

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の偏光子は標準物質としてホウ酸飽和水溶液を用いて、 $^{11}\text{B-NMR}$ (ホウ素 NMR) で測定したときに、 $-3\ \text{ppm}$ および $11\ \text{ppm}$ に化学シフトが観測され、かつ化学シフト $-3\ \text{ppm}$ のピーク強度を $11\ \text{ppm}$ のピーク強度で除した値が 4 以上、好ましくは 5 以上、より好ましくは 6 以上であることを特徴とする。

$^{11}\text{B-NMR}$ (ホウ素 NMR) 測定観測される $-3\ \text{ppm}$ の化学シフトは、PVA の水酸基と水素結合によって形成される架橋点の数がホウ素原子一つ当たり 4 個であるホウ素原子に基づくものであり、一方、 $11\ \text{ppm}$ の化学シフトは架橋点の数がホウ素原子一つ当たり 3 個であるホウ素原子に基づくものである (J. Non-Cryst. Solids, 5(2003)239-255.)。PVA をホウ素化合物により架橋したときに、どのような架橋構造を形成するかは、よく知られており、例えば「偏光板の応用」永田良編、CMC 出版に記載されている。PVA 鎖はホウ素化合物架橋により延伸後の配向構造を安定化 (固定化) され、結果的に偏光子中で配向した PVA 鎖に包摂された多ヨウ素イオン錯体の安定性が向上する。 40

本発明者らの知見によれば、架橋点の数がホウ素原子一つ当たり 4 個であるときのホウ素原子数が架橋点の数がホウ素原子一つ当たり 3 個であるホウ素原子数よりも多い方が、初期の光学性能 (特に上述の偏光子中に含まれる PVA の配向状態) が向上し、偏光子の 50

耐久性が優れたものとなる。本発明では、化学シフト -3 ppm のピーク強度を 11 ppm のピーク強度で除した値が4以上と特定し、偏光子の耐久性を図っている。本発明ではこれを四架橋点比率と定義する。化学シフト -3 ppm のピーク強度を化学シフト 11 ppm のピーク強度で除した値は、好ましくは5以上、さらに好ましくは6以上である。

化学シフトの強度比は、偏光子を得るための延伸工程において、後述する倍率以上に延伸することにより、上記範囲とすることができる。

【0009】

上記に加え、本発明の偏光子の膜厚は $8\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

本発明者らの知見によれば、大型液晶表示装置における色ムラや色ヌケを改善するためには、偏光子の収縮力を低下させるために、偏光子の膜厚を $18\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましいが、偏光子の膜厚を $8\mu\text{m}$ 以下にすると、偏光度および単板透過率を維持することが困難になる。従って、偏光子膜厚は $8\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。偏光子の膜厚を $8\mu\text{m}$ 以上 $18\mu\text{m}$ 以下とするためには、原反として使用するポリビニルアルコール系フィルムを縦一軸延伸の場合には、 $20\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、横一軸または斜め延伸する場合は、 $60\mu\text{m}$ 以上 $120\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

一方、偏光子を $18\mu\text{m}$ 以下とすると、上記PVAの配向状態が悪化しやすくなるなどの耐久性に問題が生じるが、偏光子のホウ素化合物含有量を $200\text{kg}/\text{m}^3$ 以上 $350\text{kg}/\text{m}^3$ 未満とすることで顕著に耐久性を改善することが可能である。ホウ素化合物含有量は硬膜液中のホウ素化合物濃度や硬膜時間、硬膜液の温度により上記範囲とすることができる。

【0010】

以下、本発明の偏光板について詳細に説明する。

【0011】

〔偏光子〕

PVAは、ポリ酢酸ビニルをケン化したものであるが、例えば不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン類、ビニルエーテル類のような酢酸ビニルと共重合可能な成分を含有しても構わない。また、アセトアセチル基、スルホン酸基、カルボキシ基、オキシアルキレン基等を含有する変性PVAも用いることができる。

【0012】

PVAのケン化度は特に限定されないが、溶解性等の観点から $80\sim 100\text{ mol}\%$ が好ましく、 $90\sim 100\text{ mol}\%$ が特に好ましい。またPVAの重合度は特に限定されないが、 $1000\sim 10000$ が好ましく、 $1500\sim 5000$ が特に好ましい。

【0013】

<PVAの染色処方・方法>

PVAを二色性分子で染色・配向して偏光子が得られるが、染色工程は気相または液相吸着により行われる。液相で行い、二色性分子としてヨウ素を用いる場合には、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液にPVAフィルムを浸漬させて染色が行われる。ヨウ素は $0.1\sim 20\text{ g}/\text{l}$ 、ヨウ化カリウムは $1\sim 200\text{ g}/\text{l}$ 、ヨウ素とヨウ化カリウムの質量比は $1\sim 200$ が好ましい。染色時間は $10\sim 5000$ 秒が好ましく、液温度は $5\sim 60^\circ\text{C}$ が好ましい。

染色方法としては浸漬だけでなく、ヨウ素あるいは染料溶液の塗布あるいは噴霧等、任意の手段が可能である。染色工程は、後述する延伸工程の前後いずれに置いても良いが、適度に膜が膨潤され延伸が容易になることから、延伸工程前に液相で染色することが特に好ましい。

【0014】

<ヨウ素以外の二色性分子>

ヨウ素の他に二色性色素で染色することも好ましい。二色性色素の具体例としては、例えばアゾ系色素、スチルベン系色素、ピラゾロン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素、オキサジン系色素、チアジン系色素、アントラキノン系色素等の色素系化合物をあげることができる。水溶性のものが好ましいが、この限りではない。また、これらの二色性分子にスルホン酸基、アミノ基、水酸基などの親水性置換基が導入されている

10

20

30

40

50

ことが好ましい。二色性分子の具体例としては、例えばシー、アイ、ダイレクト、イエロー12、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ39、シー、アイ、ダイレクト、オレンジ72、シー、アイ、ダイレクト、レッド39、シー、アイ、ダイレクト、レッド79、シー、アイ、ダイレクト、レッド81、シー、アイ、ダイレクト、レッド83、シー、アイ、ダイレクト、レッド89、シー、アイ、ダイレクト、バイオレット48、シー、アイ、ダイレクト、ブルー67、シー、アイ、ダイレクト、ブルー90、シー、アイ、ダイレクト、グリーン59、シー、アイ、アシッド、レッド37等が挙げられ、さらに特開昭62-70802号、特開平1-161202号、特開平1-172906号、特開平1-172907号、特開平1-183602号、特開平1-248105号、特開平1-265205号、特開平7-261024号、の各公報記載の色素等が挙げられる。これらの二色性分子は遊離酸、あるいはアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン類の塩として用いられる。これらの二色性分子は2種以上を配合することにより、各種の色相を有する二色性分子を製造することができる。偏光素子または偏光板として偏光軸を直交させた時に黒色を呈する化合物(色素)や黒色を呈するように各種の二色性分子を配合したものが単板透過率、偏光率とも優れており好ましい。

【0015】

<延伸方法>

本発明では、縦一軸延伸、横一軸延伸、斜め延伸のいずれも好ましく使用することができる。縦一軸延伸は、ロール間の周速差を用いてフィルムの長手方向に延伸する方法が好ましく、一段式、多段式のいずれも実施可能である。横一軸延伸は、原反をテンタークリップには辞してテンター延伸を用いて横方向に一軸延伸する方法が好ましく使用される。斜め延伸は、特開2002-086554号に記載された斜め延伸テンター機を使用する方法が好ましい。延伸は、染色液や硬膜液中で行われても良いし、延伸後、染色液や硬膜液に浸漬してもよい。延伸を空気中で行う場合は、目的に応じて任意の温度および湿度を使用することができる。好ましい延伸倍率は縦一軸延伸の場合、5倍以上であり、さらに好ましくは6倍以上である。横一軸延伸および斜め延伸の場合、好ましい延伸倍率は、4.5倍以上であり、さらに好ましくは4.8倍以上である。

【0016】

<硬膜(架橋)>

本発明では、PVAフィルムを延伸して偏光子を製造する過程で、PVAフィルムにホウ素化合物を含む硬膜剤を添加して硬膜(架橋)させることを好ましく行うことができる。

ホウ素化合物としては、米国再発行特許第232897号に記載のもの、具体的にはホウ酸、ホウ砂が好ましく使用できるが、ホウ酸が最も好ましく用いられる。また、硬膜剤に亜鉛、コバルト、ジルコニウム、鉄、ニッケル、マンガン等の金属塩を添加することもできる。

【0017】

硬膜剤をPVAフィルムに含ませる手段は、特に限定されるものではなく、フィルムの液への浸漬、塗布、噴霧等任意の方法を用いることができるが、特に浸漬法、塗布法が好ましい。塗布手段としてはロールコート、ダイコート、バーコート、スライドコート、カーテンコート等、通常知られている任意の手段をとることができる。また、溶液を含浸させた布、綿、多孔質素材等をフィルムに接触する方式も好ましい。

硬膜剤の付与を行う時期は特に限定されるものではなく、延伸の前に行ってもよいし、延伸の後に行ってもよい。また、硬膜剤を添加した後に、洗浄・水洗工程を設けてもよい。

【0018】

硬膜剤をPVAフィルムへ付与する工程は、硬膜剤としてホウ素化合物含有水溶液を用い、浸漬処理によって行うのが最も好ましい。

ホウ素化合物含有水溶液中のホウ素化合物の量は特に限定されるものではない。例えば水100質量部に対してホウ素化合物2~15質量部程度であり、好ましくは水100質

10

20

30

40

50

量部に対して3～10質量部程度である。

該ホウ素化合物含有水溶液にヨウ化カリウムを1質量%以上5質量%以下含有していることが好ましい。ホウ素化合物含有水溶液中のヨウ化カリウム含有量が1質量%未満と少ないと、偏光板の短波長域での光透過率が上昇するが、多ヨウ素イオンの生成量が少なくなり長波長側吸収が低下して黄色化するなど色相調整が困難となる。ヨウ化カリウム含有量が5質量%を超えて多いと偏光板の短波長域での光透過率が低下する。

なお、浸漬処理の条件としては、ホウ素化合物含有水溶液での浸漬処理温度は好ましくは32℃～80℃、より好ましくは35℃～72℃である。処理時間は好ましくは60秒～1200秒である。

本発明では、偏光子中のホウ素化合物の含有量が200Kg/m³以上350Kg/m³未満であることが好ましく、より好ましくは250Kg/m³以上310Kg/m³未満である。

【0019】

また、本発明においては、硬膜剤のPVAフィルムへの添加量および延伸工程における延伸倍率を調整することにより、本発明の偏光子を¹¹B-NMRで測定したときに、-3ppmおよび11ppmに化学シフトが観測され、かつ化学シフト-3ppmのピーク強度を化学シフト11ppmのピーク強度で除した値が4以上、好ましくは5以上、より好ましくは6以上となるように制御する。即ち、架橋点の数がホウ素原子一つ当たり4個であるときのホウ素原子数が、架橋点の数がホウ素原子一つ当たり3個であるホウ素原子数よりも、上記強度比を満たす程度に、多くなるように延伸倍率とホウ素化合物濃度を制御する。

【0020】

〔保護膜〕

偏光子は、両面あるいは片面に接着剤層あるいは粘着剤層を介して保護膜を貼り付けることで、偏光板として用いられる。保護膜の種類は特に限定されず、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースアシレート類、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル等を用いることができる。偏光板の保護膜には、透明性、適度な透湿度、低複屈折性、適度な剛性といった物性が求められ、総合的にみるとセルロースアシレート類が好ましく、特にセルロースアセテートが好ましい。

【0021】

保護膜の物性は、用途に応じ任意の値が可能であるが、通常の反射型LCDに用いる場合の代表的な好ましい値を以下に示す。膜厚は取り扱い性や耐久性の観点から5～500μmが好ましく、20～200μmがより好ましく、20～100μmが特に好ましい。光モレ改良の目的からは30～85μmが好ましい。レターデーション値は632.8nmにおいて0～150nmが好ましく、0～20nmがより好ましく、0～5nmが特に好ましい。偏光子の吸収軸と保護膜の遅相軸は任意の角度をとることができるが、縦一軸延伸の場合は、0°、横一軸延伸および斜め延伸の場合は、10°以上90°以下が好ましく、さらに40°以上90°以下が好ましい。

【0022】

保護膜の可視光線透過率は、60%以上が好ましく、90%以上が特に好ましい。90℃120時間処理後の寸度減少は、0.3～0.01%であることが好ましく、0.15～0.01%であることが特に好ましい。フィルムの引っ張り試験による抗張力値は、50～1000MPaが好ましく、100～300MPaが特に好ましい。フィルムの透湿度は、100～1000g/m²・dayが好ましく、300～900g/m²・dayが特に好ましい。

無論、本発明への適用は、以上の値に限定されるものではない。

【0023】

保護膜として好ましいセルロースアシレートの詳細について、以下に示す。好ましいセルロースアシレートは、セルロースの水酸基への置換度が下記式(I)～(IV)の全てを満足するものである。

【0024】

(I) : $2.6 \leq A' + B' \leq 3.0$ (II) : $2.0 \leq A' \leq 3.0$ (III) : $0 \leq B' \leq 0.8$ (IV) : $1.9 < A' - B'$

ここで、A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換基を表し、A'はアセチル基の置換度、またB'は炭素原子数3～5のアシル基の置換度である。セルロースには1グルコース単位に3個の水酸基があり、上記の数字はその水酸基3個に対する置換度を表すもので、最大の置換度が3.0である。セルローストリアセテートは一般にAの置換度A'が2.6以上3.0以下であり（この場合、置換されなかった水酸基が最大0.4もある）、B'=0の場合がセルローストリアセテートである。偏光板保護膜として用いるセルロースアシレートは、アシル基が全部アセチル基のセルローストリアセテート、及びアセチル基が2.0以上で、炭素原子数が3～5のアシル基が0.8以下、置換されなかった水酸基が0.4以下のものが好ましい。炭素原子数3～5のアシル基の場合、0.3以下が物性の点から特に好ましい。なお、置換度は、セルロースの水酸基に置換する酢酸及び炭素原子数3～5の脂肪酸の結合度を測定し、計算によって得られる。測定方法としては、ASTMのD-817-91に準じて実施することが出来る。

10

【0025】

アセチル基の他の炭素原子数3～5のアシル基はプロピオニル基 (C_2H_5CO-)、ブチリル基 (C_3H_7CO-) (n-, i s o -)、バレリル基 (C_4H_9CO-) (n-, i s o -, s e c -, t e r t -) で、これらのうちn-置換のものがフィルムにした時の機械的強さ、溶解し易さ等から好ましく、特にn-プロピオニル基が好ましい。また、アセチル基の置換度が低いと機械的強さ、耐湿熱性が低下する。炭素原子数3～5のアシル基の置換度が高いと有機溶媒への溶解性は向上するが、それぞれの置換度が前記の範囲であれば良好な物性を示す。

20

【0026】

セルロースアシレートの重合度（粘度平均）は200～700が好ましく、特に250～550のものが好ましい。粘度平均重合度はオストワルド粘度計で測定することができ、測定されたセルロースアシレートの固有粘度 $[\eta]$ から下記式により求められる。

$$DP = [\eta] / K_m \quad (\text{式中 } DP \text{ は粘度平均重合度、} K_m \text{ は定数 } 6 \times 10^{-4})$$

30

【0027】

セルロースアシレート原料のセルロースとしては、綿花リントーや木材パルプなどがあるが、何れの原料セルロースから得られるセルロースアシレートでも使用できるし、混合して使用してもよい。

【0028】

上記セルロースアシレートより成る保護膜は、通常溶剤キャスト法により製造される。溶剤キャスト法は、セルロースアシレートおよび各種添加剤を溶媒に溶解して濃厚溶液（以下、ドープと称する）を調製し、これをドラムまたはバンドのような無端支持体上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成するものである。ドープは、固形分量が10～40質量%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。溶剤キャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

40

【0029】

2層以上のドープを流延する方法も好ましく用いられる。複数のドープを流延する場合、支持体の進行方向に間隔を置いて設けた複数の流延口からドープを含む溶液をそれぞれ流延させて積層させながらフィルムを作製してもよく、例えば特開昭61-158414

50

号、特開平1-122419号、特開平11-198285号、などに記載の方法が適応できる。また、2つの流延口からセルロースアシレート溶液を流延することによってもフィルム化することでもよく、例えば特公昭60-27562号、特開昭61-94724号、特開昭61-947245号、特開昭61-104813号、特開昭61-158413号、特開平6-134933号、に記載の方法で実施できる。また、特開昭56-162617号に記載の高粘度ドーブの流れを低粘度のドーブで包み込み、その高、低粘度のドーブを同時に押出す流延方法も好ましく用いられる。

【0030】

セルロースアシレートを溶解する有機溶媒の例には、炭化水素（例、ベンゼン、トルエン）、ハロゲン化炭化水素（例、メチレンクロライド、クロロベンゼン）、アルコール（例、メタノール、エタノール、ジエチレングリコール）、ケトン（例、アセトン）、エステル（例、酢酸エチル、酢酸プロピル）およびエーテル（例、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ）などが挙げられる。炭素原子数1~7のハロゲン化炭化水素が好ましく用いられ、メチレンクロライドが最も好ましく用いられる。セルロースアシレートの溶解性、支持体からの剥取り性、フィルムの機械強度等、光学特性等の物性の観点から、メチレンクロライドの他に炭素原子数1~5のアルコールを一種、ないし数種類混合することが好ましい。アルコールの含有量は、溶媒全体に対し2~25質量%が好ましく、5~20質量%がより好ましい。アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブタンオール、イソブタンオール、n-ブタンオール等があげられるが、メタノール、エタノール、n-ブタンオール、あるいはこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0031】

セルロースアシレートの他に、乾燥後固形分となる成分としては、可塑剤をはじめ、紫外線吸収剤、無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤、支持体からの剥離促進剤、セルロースアシレートの加水分解防止剤等を任意に含むことができる。

【0032】

好ましく添加される可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート（TPP）およびトリクレジルフォスフェート（TCP）、クレジルジフェニルフォスフェート、オクチルジフェニルフォスフェート、ジフェニルビフェニルフォスフェート、トリオクチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート等が挙げられる。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート（DMP）、ジエチルフタレート（DEP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジオクチルフタレート（DOP）、ジフェニルフタレート（DPP）およびジエチルヘキシルフタレート（DEHP）が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル（OACTE）およびO-アセチルクエン酸トリブチル（OACTB）、クエン酸アセチルトリエチル、クエン酸アセチルトリブチル、が含まれる。

その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、トリメチルトリメリテート等のトリメリット酸エステルが含まれる。グリコール酸エステルの例としては、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどがある。

【0033】

以上に例示した可塑剤の中でも、トリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルヘキシルフタレート、トリアセチン、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートらを用いることが好ましい。特にトリフェニルフォスフェート、ビフェニルジフェニルフォスフェート、ジエチルフタレート、エチルフタリルエチルグリコレート、トリメチルトリメリテートが好ましい。これらの可

塑剤は1種でもよいし2種以上併用してもよい。可塑剤の添加量はセルロースアシレートに対して5～30質量%が好ましく、特に8～16質量%以下が好ましい。これらの化合物は、セルロースアシレート溶液の調製の際に、セルロースアシレートや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0034】

紫外線吸収剤は、目的に応じ任意の種類のもので選択することができ、サリチル酸エステル系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、ニッケル錯塩系等の吸収剤を用いることができるが、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系が好ましい。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-アセトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシ)プロポキシベンゾフェノン等をあげることができる。ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等を挙げることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート等を挙げることができる。これら例示した紫外線吸収剤の中でも、特に2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-メトキシベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾールが特に好ましい。

吸収波長の異なる複数の吸収剤を複合して用いることが、広い波長範囲で高い遮断効果を得ることができ、特に好ましい。紫外線吸収剤の量はセルロースアシレートに対し0.01～5質量%が好ましく、0.1～3質量%が特に好ましい。紫外線吸収剤はセルロースアシレート溶解時に同時に添加しても良いし、溶解後のドープに添加しても良い。特にスタティックミキサ等を用い、流延直前にドープに紫外線吸収剤溶液を添加する形態が好ましい。

【0035】

セルロースアシレートに添加する無機微粒子としては、シリカ、カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナなどを目的に応じ、任意に用いることができる。これら微粒子はドープに添加する前に、高速ミキサー、ボールミル、アトライター、超音波分散機等、任意の手段でバインダー溶液中に分散を行うことが好ましい。バインダーとしてはセルロースアシレートが好ましい。紫外線吸収剤等、他の添加物と共に分散を行うことも好ましい。分散溶媒は任意であるが、ドープ溶剤と近い組成であることが好ましい。分散粒子の数平均粒径は0.01～100μmが好ましく、0.1～10μmが特に好ましい。上記の分散液はセルロースアシレート溶解工程に同時に添加しても良いし、任意の工程でドープに添加できるが、紫外線吸収剤同様スタティックミキサ等を用い、流延直前に添加する形態が好ましい。

【0036】

支持体からの剥離促進剤としては、界面活性剤が有効でありリン酸系、スルホン酸系、カルボン酸系、ノニオン系、カチオン系など特に限定されない。これらは、例えば特開昭

61-243837号などに記載されている。

【0037】

上記のセルロースアシレートフィルムを保護膜に用いる場合、PVA系樹脂との密着性を高めるため親水性を付与する手段として、コロナ処理以外にも、フィルム表面に火炎処理、グロー放電処理が挙げられる。また、親水性樹脂をセルロースアシレートと親和性のある溶媒に分散し、薄層塗布しても良い。

【0038】

本発明の偏光板の保護膜表面には、特開平4-229828、特開平6-75115、特開平8-50206等に記載のLCDの視野角補償のための光学異方性層や、ディスプレイの視認性向上のための防眩層や反射防止層、あるいはLCD輝度向上のための異方性散乱や異方性光学干渉によるPS波分離機能を有する層（高分子分散液晶層、コレステリック液晶層等）、偏光板の耐傷性を高めるためのハードコート層、水分や酸素の拡散を抑えるガスバリア層、偏光子あるいは接着剤、粘着剤との密着力を高める易接着層、スベリ性を付与する層等、任意の機能層を設けることができる。

機能層は偏光子側に設けても良いし、偏光子と反対面に設けても良く、目的に応じ適宜に選択できる。

【0039】

〔円偏光板、楕円偏光板〕

本発明の偏光板に粘着層、接着層を介して液晶性分子から形成された位相差フィルムを貼り合わせることににより、円偏光板及び楕円偏光板を得ることもできる。

上記の円偏光板に直線偏光を入射した際に、測定波長の400～70nm、好ましくは400～780nmにおいていずれの波長でもほぼ完全な円偏光とすること、反対に完全な円偏光を積層位相差フィルムに入射した際に測定波長の400～700nmにおいていずれの波長でもほぼ完全な直線偏光を得ることができる。

【0040】

円偏光板は、 $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板と上記偏光板とを、これら $\lambda/4$ 板あるいは $\lambda/2$ 板の面内の遅相軸と偏光板の吸収軸（偏光軸）とがなす角度が実質的に 45° になるように貼り合わせることににより得られる。実質的に 45° とは、 $40\sim50^\circ$ の範囲であることであり、好ましくは $43\sim47^\circ$ 、さらに好ましくは $44\sim46^\circ$ の範囲である。

楕円偏光板は、 $\lambda/4$ および $\lambda/2$ 板と上記偏光板とを、これら $\lambda/4$ および $\lambda/2$ 板の面内の遅相軸と偏光子の吸収軸（偏光軸）とがなす角度が実質的に 75° あるいは 15° になるように貼り合わせることににより得ることもできる。実質的に 75° とは、 $70\sim80^\circ$ の範囲にあることであり、好ましくは 73° ないし 78° 、さらに好ましくは $74^\circ\sim76^\circ$ の範囲である。実質的に 15° とは、 $11\sim19^\circ$ の範囲にあることであり、好ましくは 13° ないし 17° 、さらに好ましくは $14^\circ\sim16^\circ$ の範囲である。

【0041】

また、上記偏光板に液晶性分子から形成された光学補償フィルムを貼り合わせることににより楕円偏光板および円偏光板を得ることもできる。以下、光学補償フィルムが貼り合わされた楕円偏光板および円偏光板について説明する。なお、以下単に楕円偏光板および円偏光板と称するときは、各々このタイプの偏光板を指す。

（楕円偏光板）

以下、位相差フィルムが貼り合わされた楕円偏光板について説明する。なお、以下単に楕円偏光板と称するときは、各々この位相差フィルムが張り合わされるタイプの偏光板を指す。

【0042】

位相差フィルムとしては、特開2002-90531号、特開2002-90542号、特開2002-90542号、特開2002-107541号に記載されたNzとRe（正面位相差）の範囲を規定したコレステリック液晶層を塗布したポリカーボネート延伸フィルムや、特開2002-131546号、特開2002-131547号、特開2002-148433号、特開2002-148434号に記載された2層の位相差フィルム、特開2002-148437号、特開2002-148439号、特開2002-148438号、特開2002-196135号、特開20

02-196134号に記載されたノルボルネン系樹脂フィルムを縦および/もしくは横延伸して得られる位相差フィルムを使用することが好ましい。

【0043】

前記した位相差フィルムは、例えば高分子フィルムを一軸や二軸等の適宜な方式で延伸処理して得ることができる。ポリマー種や延伸条件等の変更で位相差等の光学特性を制御でき、光透過率に優れて配向ムラや位相差ムラの少ないものが好ましい。

【0044】

位相差フィルムの片面には、 $n_x \neq n_y > n_z$ の屈折率異方性を付与する等の目的のため、例えばコレステリック液晶ポリマーやカイラル剤配合のネマチック液晶ポリマー、光や熱等による重合処理で斯かる液晶ポリマーを形成する化合物等を使用することができる。光学特性を調整するためコレステリック液晶層を形成しうる材料を使用する場合、可視光域で選択反射特性を示さないようにすることが好ましい。

【0045】

コレステリック液晶層の形成に際してはラビング処理等による配向膜、電場や磁場等の印加による配向処理などの適宜な配向処理方式を適用することができる。

【0046】

偏光板と位相差フィルムを貼合する場合に使用する粘着層の形成には、例えばアクリル系重合体やシリコン系ポリマー、ポリエステルやポリウレタン、ポリエーテルや合成ゴムなどの適宜なポリマーを用いることができる。この中でも、光学的透明性や粘着特性、耐候性などの点よりアクリル系粘着剤が好ましい。

【0047】

本発明における位相差フィルムとしては、ディスコティック液晶性分子から形成された光学補償フィルムを使用することが好ましい。

ディスコティック液晶性分子から形成された光学補償フィルムの好ましい実施形態としては、透明基材フィルム上に、配向層とディスコティック液晶性分子から形成された光学異方性層とが積層されたものが挙げられる。ディスコティック液晶性分子から形成された光学補償フィルムを使用する場合には、偏光板と貼合するのではなく、偏光子と貼合した、所謂、一体化した形態で使用する事が好ましい。

このタイプの楕円偏光板の構成の好ましい一例として、透明基材フィルム上に配向層、光学異方性層、および前記偏光子、保護膜（この偏光子と保護膜とから上記偏光板が構成されている）がこの順序に積層されている例を挙げることができるが、これに限定されない。上記例において、偏光子の吸収軸と光学異方性層の遅相軸とがなす角度は実質的に平行であることが好ましい。

【0048】

<液晶性化合物>

本発明の楕円偏光板を構成する光学補償フィルムは、液晶性化合物からなる光学異方性層を有することが好ましい。また、この液晶性化合物はディスコティック化合物（ディスコティック液晶）が好ましく用いられる。

ディスコティック液晶の例としては、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されているベンゼン誘導体、C. Destradéらの研究報告、Mol. Cryst. 122巻、141頁（1985年）、Physics Lett. A, 78巻、82頁（1990）に記載されているトルキセン誘導体、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Chem. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどを挙げることができる。

ディスコティック液晶は、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射線状に置換された構造であり、液晶性を示す。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるも

のであれば上記記載に限定されるものではない。

【0049】

なお、液晶性化合物からなる光学異方性層の「液晶性化合物」は、本発明の偏光板を構成する光学異方性層において、液晶性である必要はなく、例えば、上記低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に熱、光等で反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失って光学異方性層を形成していてもよい。

上記ディスコティック液晶の好ましい例は特開平8-50206号公報に記載されている。

【0050】

本発明の楕円偏光板を構成する光学異方性層は、好ましくはディスコティック構造を有する化合物からなる負の複屈折を有する層であって、そしてディスコティック構造の面が、透明基材に対して傾き、且つ該ディスコティック構造の面と透明基材面とのなす角度が、光学異方性層の深さ方向に変化していることが好ましい。

【0051】

上記ディスコティック構造の面の角度（傾斜角）は、一般に、光学異方性層の深さ方向でかつ光学異方性層の底面からの距離の増加と共に増加または減少している。上記傾斜角は、距離の増加と共に増加することが好ましい。更に、傾斜角の変化としては、連続的增加、連続的減少、間欠的增加、間欠的減少、連続的增加と連続的減少を含む変化、及び増加及び減少を含む間欠的变化等を挙げることができる。間欠的变化は、厚さ方向の途中で傾斜角が変化しない領域を含んでいる。傾斜角は、変化しない領域を含んでいても、全体として増加または減少していることが好ましい。更に、傾斜角は全体として増加していることが好ましく、特に連続的に変化することが好ましい。

【0052】

上記光学異方性層は、一般にディスコティック化合物及び他の化合物を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱し、その後配向状態（ディスコティックネマチック相）を維持して冷却することにより得られる。あるいは、上記光学異方性層は、ディスコティック化合物及び他の化合物（更に、例えば重合性モノマー、光重合開始剤）を溶剤に溶解した溶液を配向膜上に塗布し、乾燥し、次いでディスコティックネマチック相形成温度まで加熱したのち重合させ（UV光の照射等により）、さらに冷却することにより得られる。本発明に用いるディスコティック液晶性化合物のディスコティックネマチック液晶相－固相転移温度としては、70～300℃が好ましく、特に70～170℃が好ましい。

【0053】

光学異方性層の透明基材フィルム側のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいは配向膜の材料を選択することにより、またはラビング処理方法の選択することにより、調整することができる。また、反対面側（空気側）のディスコティック構造の傾斜角は、一般にディスコティック化合物あるいはディスコティック化合物とともに使用する他の化合物（例、可塑剤、界面活性剤、重合性モノマー及びポリマー）を選択することにより調整することができる。更に、傾斜角の変化の程度も上記選択により調整することができる。

【0054】

上記可塑剤、界面活性剤及び重合性モノマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物の傾斜角の変化を与えられるか、あるいは配向を阻害しない限り、どのような化合物も使用することができる。これらの中で、重合性モノマー（例、ビニル基、ビニルオキシ基、アクリロイル基及びメタクリロイル基を有する化合物）が好ましい。上記化合物は、ディスコティック化合物に対して一般に1～50質量%、好ましくは5～30質量%の量にて使用される。

【0055】

ディスコティック化合物とともに使用される上記ポリマーとしては、ディスコティック化合物と相溶性を有し、液晶性ディスコティック化合物に傾斜角の変化を与えられる限り

、どのようなポリマーでも使用することができる。ポリマー例としては、セルロースエステルを挙げることができる。セルロースエステルの好ましい例としては、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース及びセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。上記ポリマーは、液晶性ディスコティック化合物の配向を阻害しないように、ディスコティック化合物に対して一般に0.1～10質量%（好ましくは0.1～8質量%、特に好ましくは0.1～5質量%）の量で使用される。

【0056】

ディスコティック液晶性化合物からなる光学異方性層の好ましい態様は、透明基材フィルムとしてのセルロースアセテートフィルム、その上に設けられた配向膜、および該配向膜上に形成されたディスコティック液晶からなる層から構成され、かつ配向膜が架橋されたポリマーからなるラビング処理された膜である光学異方性層である。

【0057】

<配向膜>

本発明で用いられる配向膜の好ましい例としては、特開平9-152509号公報に記載の配向膜が挙げられる。

【0058】

<透明基材フィルム>

上記透明基材フィルムとしてのセルロースアセテートフィルムとしては、前記で詳述した保護膜用のセルロースアセテートフィルムを用いることができる。また、後記する円偏光板に用いられる透明基材フィルムも用いることができる。なかでも、酢化度が59.0～61.5%であるセルロースアセテートが好ましい。厚みは、20～200 μm が好ましい。

【0059】

<楕円偏光板の用途>

以上説明した楕円偏光板は、液晶セル複屈折の視野角特性を光学的に補償する機能を有し、液晶表示装置の視野角拡大などに好ましく用いられる。

【0060】

(円偏光板)

本発明の円偏光板は、上記偏光板と $\lambda/4$ 板とを貼り合わせて成る。好ましくは、
 (a) 上記偏光板に、液晶性分子から形成された光学補償フィルムが貼り合わされており、
 (b) 該光学補償フィルムが、水平配向した棒状液晶性化合物を含む第1光学異方性層および第2光学異方性層の二層を含み、
 (c) 第1光学異方性層および第2光学異方性層に含まれる棒状液晶性化合物の少なくともいずれかが下記一般式(I)で表され、
 (d) 第1光学異方性層の測定波長550nmにおける位相差が実質的に π であり、第2光学異方性層の測定波長550nmにおける位相差が実質的に $\pi/2$ であり、そして
 (e) 第2光学異方性層の面内の遅相軸と第1光学異方性層の面内の遅相軸との角度が $60 \pm 5^\circ$ の円偏光板である。

さらに、偏光子の吸収軸と透明基材フィルムの長手方向のなす角は 45° であり、棒状液晶性化合物はそれぞれ水平に配向している。棒状液晶性化合物の長軸方向が、光学異方性層(第1および第2)の面内の遅相軸に相当する。

一般式(I)：Q1-L1-A1-L3-M-L4-A2-L2-Q2

上記一般式(I)中：

Q1およびQ2は、それぞれ独立に、重合性基を表す。

L1、L2、L3およびL4は、それぞれ独立に、単結合または二価の連結基を表し、かつL3およびL4の少なくとも一方が-O-CO-O-基を表す。

A1およびA2は、炭素原子数2から20を有するスペーサー基を表す。

Mはメソゲン基を表す。

10

20

30

40

50

【0061】

＜棒状液晶性化合物からなる光学異方性層＞

本発明の円偏光板では、第1光学異方性層および第2光学異方性層の少なくともどちらか一方に水平配向した棒状液晶性化合物として上記一般式（I）の棒状液晶性化合物を用いる。

以下に重合性棒状液晶化合物について説明する。

一般式（I）中、Q1およびQ2は、それぞれ独立に、重合性基である。重合性基の重合反応は、付加重合（開環重合を含む）または縮合重合であることが好ましい。即ち、重合性基は、付加重合反応または縮合重合反応が可能な官能基であることが好ましい。以下に重合性基の例を示す。

10

【0062】

【化1】



20



-SH

-OH

-NH₂

30



【0063】

L1、L2、L3およびL4で表される二価の連結基としては、-O-、-S-、-CO-、-NR²-、-CO-O-、-O-CO-O-、-CO-NR²-、-NR²-CO-、-O-CO-、-O-CO-NR²-、-NR²-CO-O-、-NR²-CO-NR²-、からなる群より選ばれる二価の連結基または単結合であることが好ましい。上記R²は炭素原子数が1から7のアルキル基または水素原子である。この場合、L3またはL4の少なくとも一方は-O-CO-O-（カーボネート基）である。

40

Q1とL1またはQ2とL2の組み合わせで表される基のうち、CH₂=CH-CO-O-、CH₂=C(CH₃)-CO-O-、およびCH₂=C(Cl)-CO-O-が好ましく、もっとも好ましくはCH₂=CH-CO-O-である。

【0064】

A1およびA2としては、炭素原子数2から20を有するスペーサー基を表し、炭素原子数2から12の脂肪族基が好ましい。スペーサー基は鎖状であることがさらに好ましく、隣接していない酸素原子または硫黄原子を含んでも良い。また、置換基として、ハ

50

ロゲン原子（フッ素、塩素、臭素）、シアノ基、メチル基、エチル基が置換していてもよい。

Mで表されるメソゲン基としては、すべての公知のメソゲン基を使用することが出来る。特に、下記一般式（II）で表される基が好ましい。

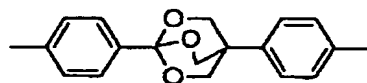
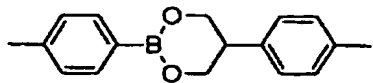
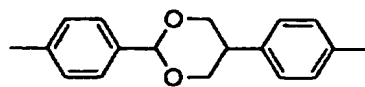
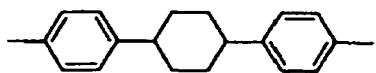
一般式（II）： $-(W1-L5)_n-W2-$

【0065】

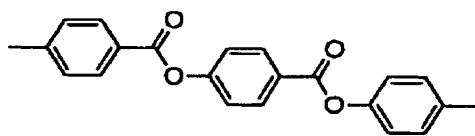
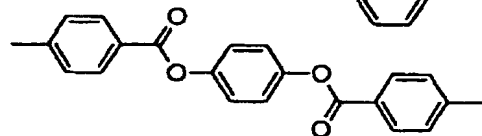
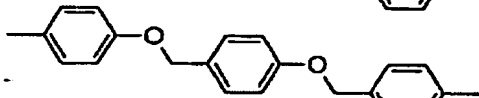
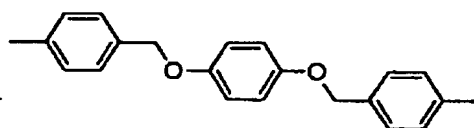
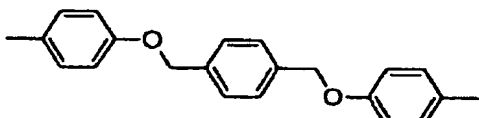
ここで、W1、W2は、二価の環状脂肪族基、二価の芳香族基、二価のヘテロ環基を表し、L5はL1～L4で表される基、および $-CH_2-O-$ 、 $-O-CH_2-$ を表し、nは1、2または3を表す。W1、W2としては、1,4-シクロヘキサンジイル、1,4-フェニレン、ピリミジン-2,5-ジイル、ピリジン-2,5-ジイル、1,3,4-チアジアゾール-2,5-ジイル、1,3,4-オキサジアゾール-2,5-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、チオフェン-2,5-ジイル、ピリダジン-3,6-ジイルが上げられる。1,4-シクロヘキサンジイルの場合、トランス体およびシス体の構造異性体があるが、本発明ではどちらの異性体であってもよく、任意の割合の混合物でもよい。トランス体であることがより好ましい。W1、W2は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、シアノ基、炭素原子数1から10のアルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基など）、炭素原子数1から10のアルコキシ基（メトキシ基、エトキシ基など）、炭素原子数1から10のアシル基（ホルミル基、アセチル基など）、炭素原子数1から10のアルコキシカルボニル基（メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基など）、炭素原子数1から10のアシルオキシ基（アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基など）、ニトロ基、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、などが挙げられる。一般式（II）で表されるメソゲン基の基本骨格で好ましいものは以下の通り。これらに上記置換基が置換していてもよい。

【0066】

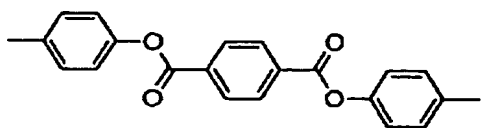
【化 2】



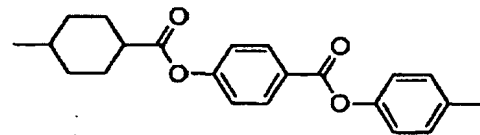
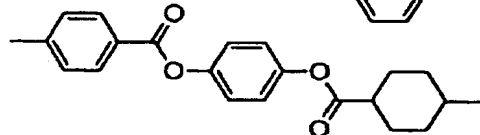
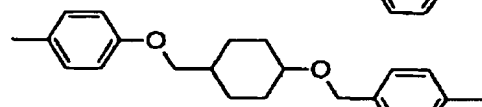
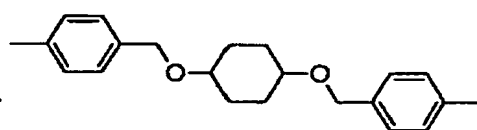
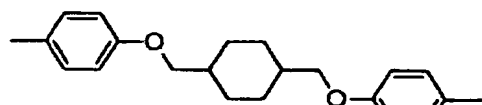
10



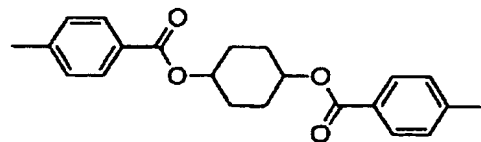
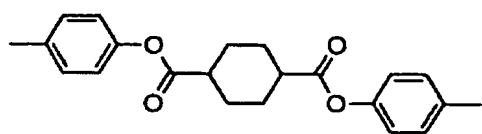
20



30



40



【0067】

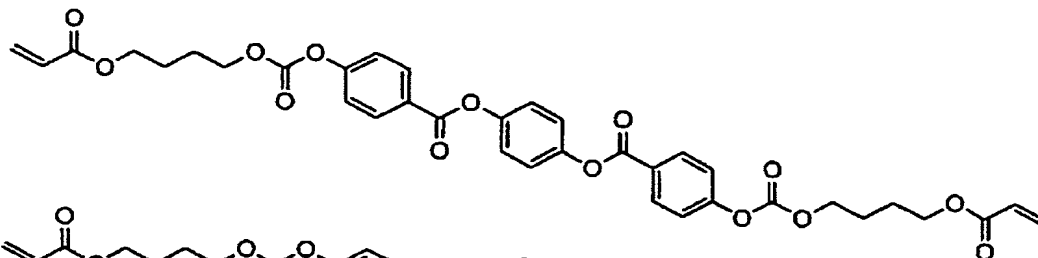
以下に本発明の一般式（I）で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限 50

定されるものではない。なお、一般式 (I) で表される化合物は特表平 1 1 - 5 1 3 0 1
9 号公報に記載の方法で合成することができる。

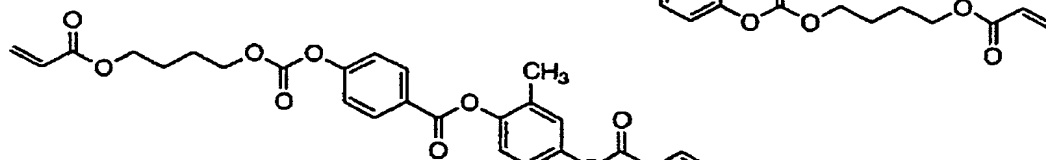
【 0 0 6 8 】

【化 3】

I-1

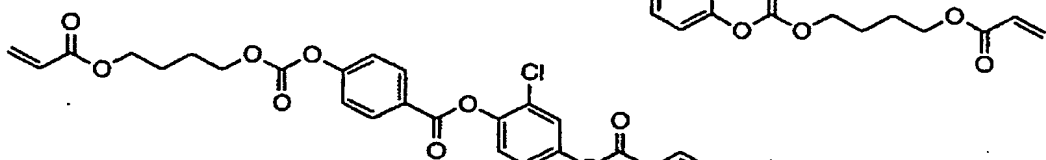


I-2

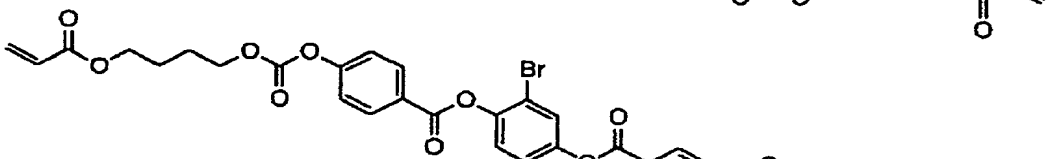


10

I-3

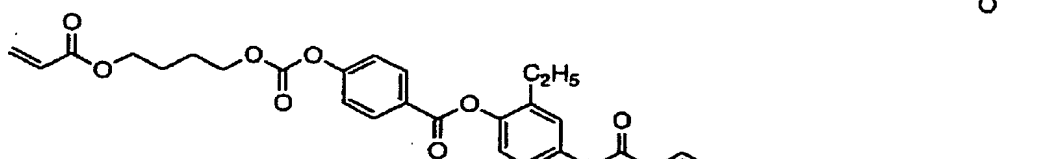


I-4



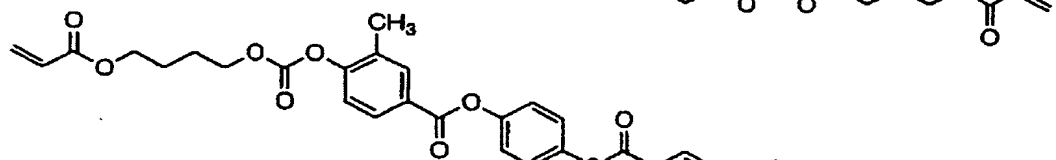
20

I-5

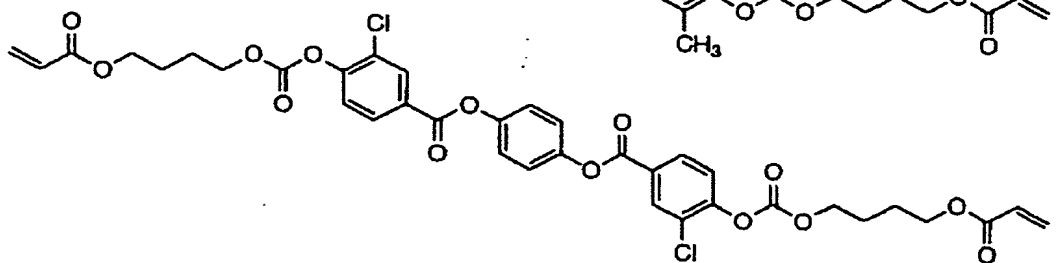


30

I-6



I-7

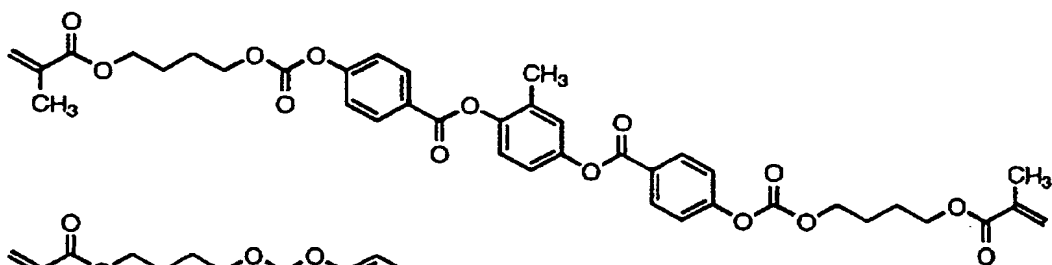


40

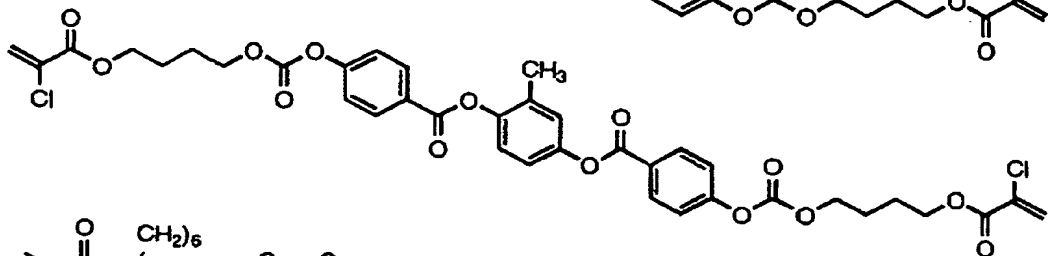
【 0 0 6 9 】

【化 4】

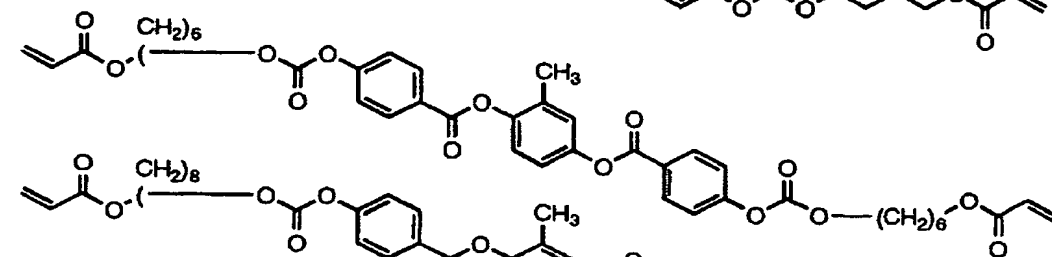
I-8



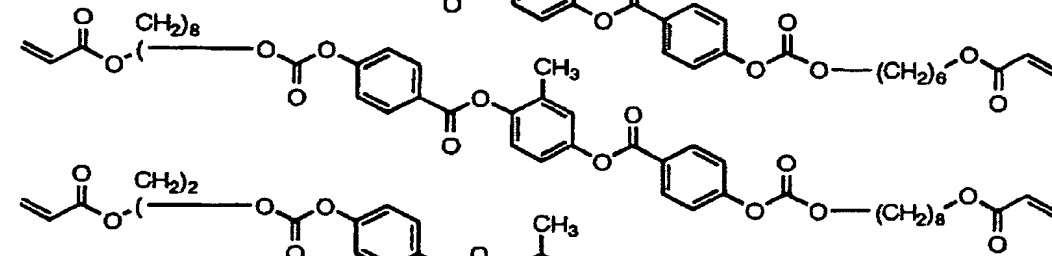
I-9



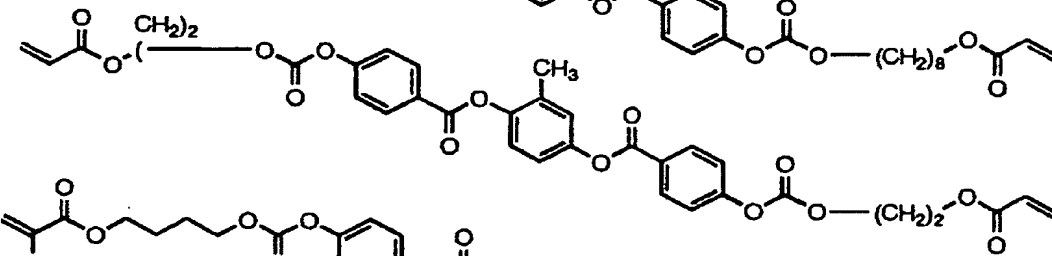
I-10



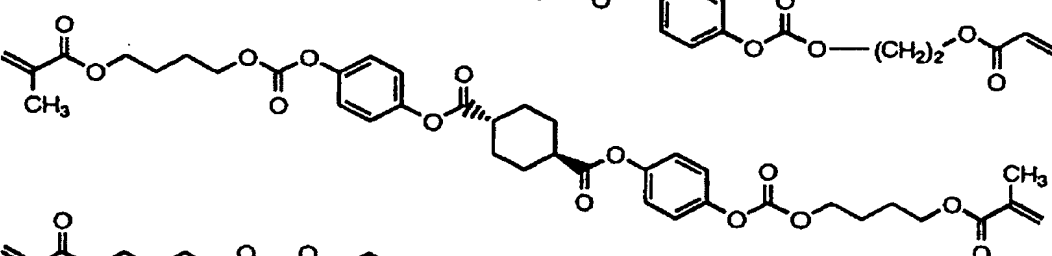
I-11



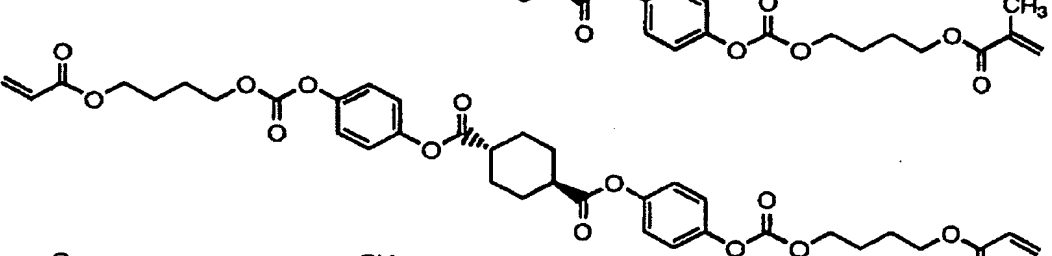
I-12



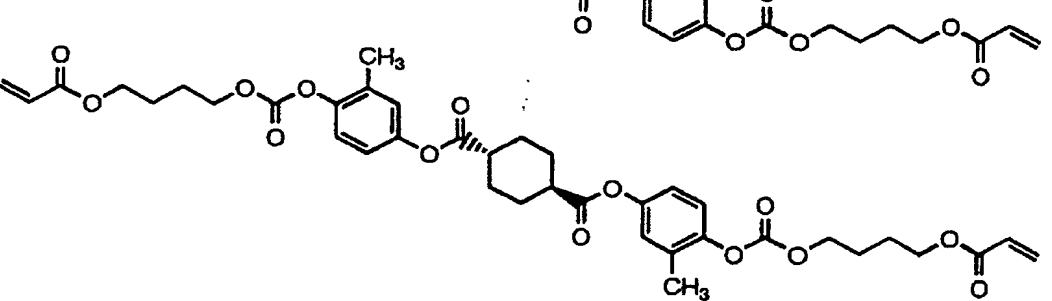
I-13



I-14



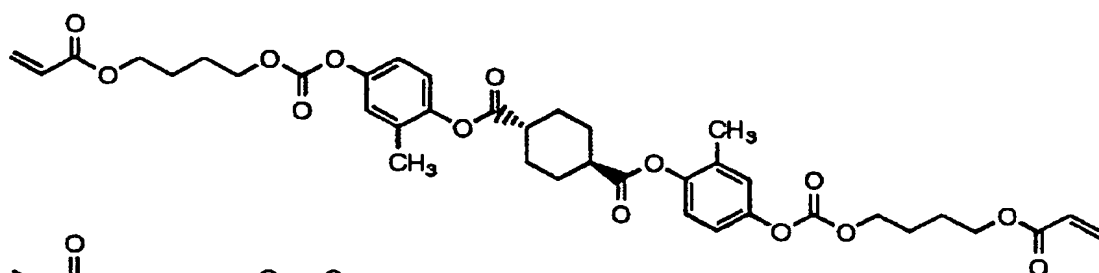
I-15



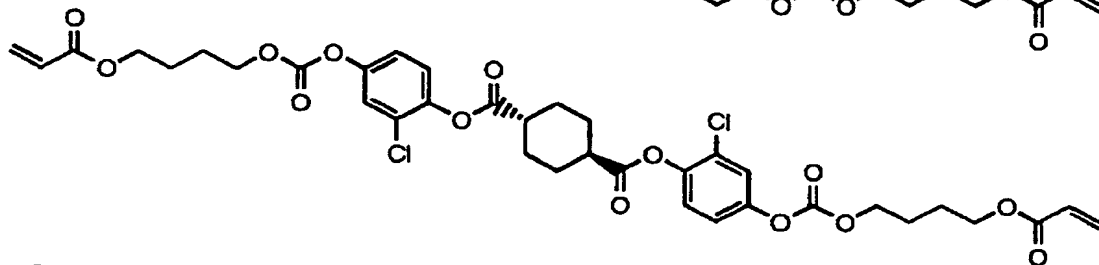
【 0 0 7 0 】

【化5】

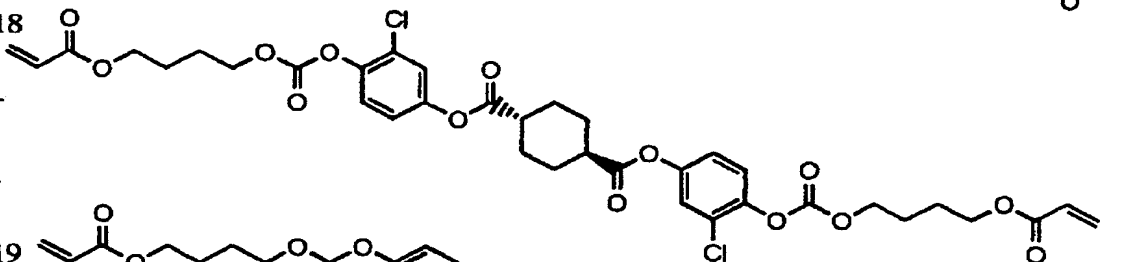
I-16



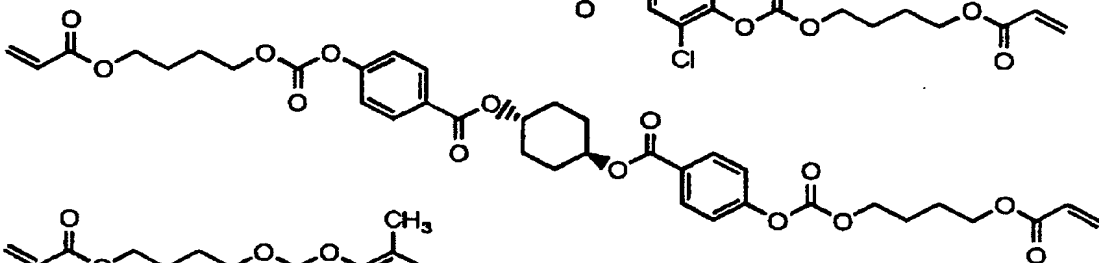
I-17



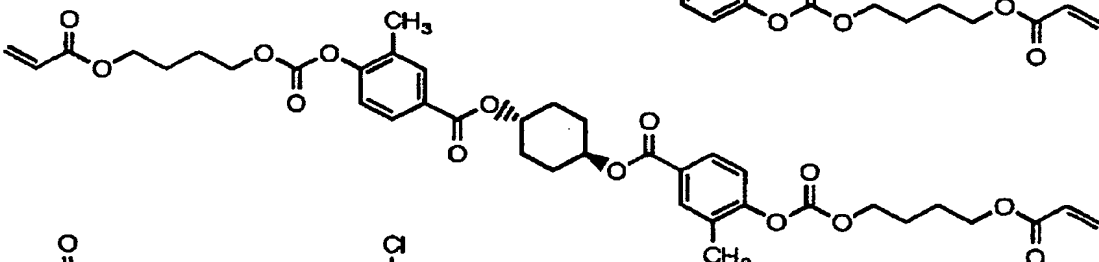
I-18



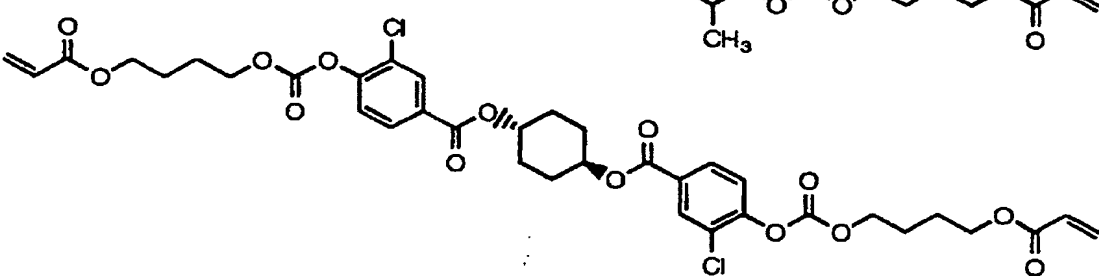
I-19



I-20



I-21



【0071】

上記棒状液晶性化合物は、光学異方性層中において、実質的に均一に配向していることが好ましく、実質的に均一に配向している状態で固定されていることがさらに好ましく、重合反応により液晶性化合物が固定されていることが最も好ましい。本発明の棒状液晶性化合物は、ホモジニアス配向にすることが好ましい。

【0072】

本発明の円偏光板には、一般式 (I) で表される棒状液晶性化合物とその他の棒状液晶性化合物を併用してもよい。その他の棒状液晶性化合物としては、アゾメチン類、アゾキシ類、シアノビフェニル類、シアノフェニルエステル類、安息香酸エステル類、シクロヘキサンカルボン酸フェニルエステル類、シアノフェニルシクロヘキサン類、シアノ置換フェニルピリミジン類、アルコキシ置換フェニルピリミジン類、フェニルジオキサン類、トラン類およびアルケニルシクロヘキシルベンゾニトリル類が好ましく用いられる。

以上のような低分子液晶性分子だけではなく、高分子液晶性分子も用いることができる。棒状液晶性分子を重合によって配向を固定することがより好ましく、重合性棒状液晶性分子としては、Makromol. Chem., 190巻、2255頁 (1989年)、Advanced Materials 5巻、107頁 (1993年)、米国特許 4 6 8 3 3 2 7 号、同 5 6 2 2 6 4 8 号、同 5 7 7 0 1 0 7 号、世界特許 (WO) 9 5 / 2 2 5 8 6 号、同 9 5 / 2 4 4 5 5 号、同 9 7 / 0 0 6 0 0 号、同 9 8 / 2 3 5 8 0 号、同 9 8 / 5 2 9 0 5 号、特開平 1 - 2 7 2 5 5 1 号、同 6 - 1 6 6 1 6 号、同 7 - 1 1 0 4 6 9 号、同 1 1 - 8 0 0 8 1 号、および特願 2 0 0 1 - 6 4 6 2 7 号などに記載の化合物を用いることができる。

【0073】

以上のような液晶性化合物を含む 2 層の光学異方性層を上記偏光板上に設けるには、透明基材フィルム上に、後述する配向膜、第 1 光学異方性層および第 2 光学異方性層をこの順に積層して $\lambda/4$ 板を形成した後、この $\lambda/4$ 板を上記 PVA からなる偏光子の片面に貼り合わせるにより実施できる。

【0074】

<第 1 および第 2 光学異方性層の形成>

2 層の光学異方性層は、まず、棒状液晶性化合物および下記の重合開始剤や他の添加剤を含む第 1 光学異方性層用塗布液を、透明基材フィルム上の配向膜の上に塗布し、次にこの第 1 光学異方性層上に同様の組成を有する第 2 光学異方性層用塗布液を塗布することで形成できる。

この際、第 1 光学異方性層の面内の遅相軸と透明基材フィルムの長手方向との角度を左手 $30^\circ \pm 5^\circ$ または右手 $30^\circ \pm 5^\circ$ となるように、そして第 2 光学異方性層の面内の遅相軸と第 1 光学異方性層の面内の遅相軸との角度が左手 $60^\circ \pm 5^\circ$ または右手 $60^\circ \pm 5^\circ$ となるように、光学異方性層に含まれる上記棒状液晶性化合物を配向させるのが好ましい。なお、第 1 光学異方性層の面内の遅相軸と、第 2 光学異方性層の面内の遅相軸とをこのような関係にする方法としては、公知の方法を用いることができるが、第 1 光学異方性層の表面をラビング処理し、その上に第 2 光学異方性層用塗布液を塗布して第 2 光学異方性層を形成することができる。

【0075】

光学異方性層用塗布液の調製に使用する溶媒としては、有機溶媒が好ましく用いられる。有機溶媒の例には、アミド (例、N, N-ジメチルホルムアミド)、スルホキシド (例、ジメチルスルホキシド)、ヘテロ環化合物 (例、ピリジン)、炭化水素 (例、ベンゼン、ヘキサン)、アルキルハライド (例、クロロホルム、ジクロロメタン)、エステル (例、酢酸メチル、酢酸ブチル)、ケトン (例、アセトン、メチルエチルケトン)、エーテル (例、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン) が含まれる。アルキルハライドおよびケトンが好ましい。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。塗布液の塗布は、公知の方法 (例、押し出しコーティング法、ダイレクトグラビアコーティング法、リバースグラビアコーティング法、ダイコーティング法) により実施できる。

【0076】

配向させた液晶性化合物は、配向状態を維持して固定することが好ましい。固定化は、液晶性化合物に導入した重合性基の重合反応により実施することが好ましい。重合反応には、熱重合開始剤を用いる熱重合反応と光重合開始剤を用いる光重合反応とが含まれるが、光重合反応がさらに好ましい。光重合開始剤の例には、 α -カルボニル化合物 (米国特許 2 3 6 7 6 6 1 号、同 2 3 6 7 6 7 0 号の各明細書記載)、アシロインエーテル (米国特許 2 4 4 8 8 2 8 号明細書記載)、 α -炭化水素置換芳香族アシロイン化合物 (米国特

10

20

30

40

50

許2722512号明細書記載)、多核キノン化合物(米国特許3046127号、同2951758号の各明細書記載)、トリアリールイミダゾールダイマーとp-アミノフェニルケトンとの組み合わせ(米国特許3549367号明細書記載)、アクリジンおよびフェナジン化合物(特開昭60-105667号公報、米国特許4239850号明細書記載)およびオキサジアゾール化合物(米国特許4212970号明細書記載)が含まれる。

【0077】

光重合開始剤の使用量は、塗布液の固形分の0.01乃至20質量%であることが好ましく、0.5乃至5質量%であることがさらに好ましい。液晶性化合物の重合のための光照射は、紫外線を用いることが好ましい。照射エネルギーは、 $20\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 乃至 $50\text{ J}/\text{cm}^2$ であることが好ましく、 100 乃至 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であることがさらに好ましい。光重合反応を促進するため、加熱条件下で光照射を実施してもよい。光学異方性層の厚さは、0.1乃至 $10\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至 $5\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0078】

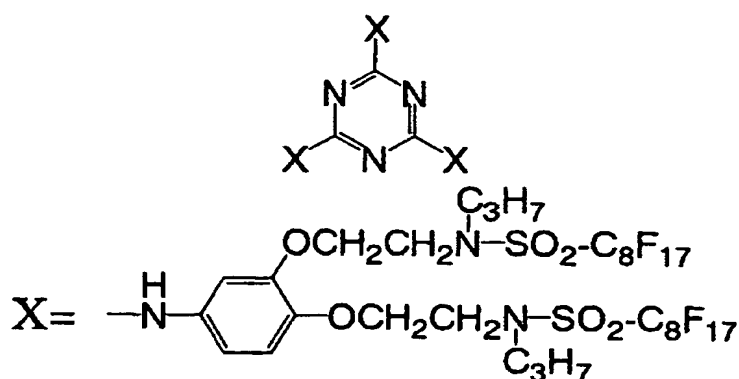
<空気界面側の配向制御用添加剤>

重合性棒状液晶化合物のホモジニアス配向(水平配向)においては配向膜側では水平であるものの空気界面側では傾斜(チルト)配向してしまう。この現象を抑えるためには添加剤を用いることが好ましいが、下記式(V-1)~(V-3)で表される添加剤を用いるのが特に好ましい。

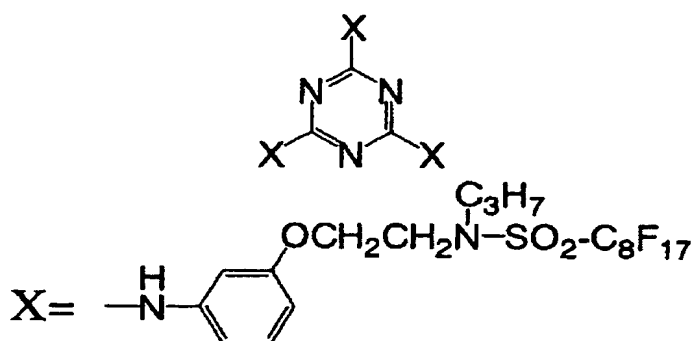
【0079】

【化 6】

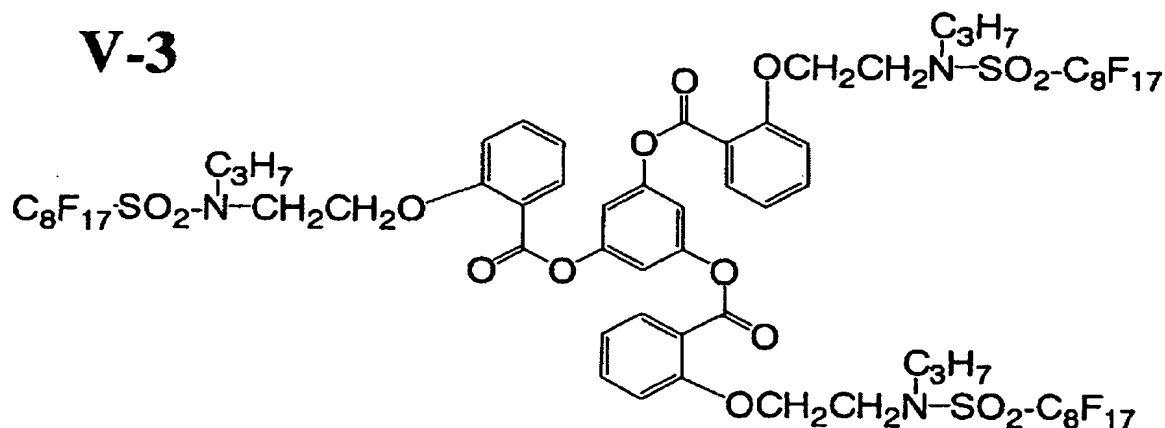
V-1



V-2



V-3



【0080】

<配向膜>

棒状液晶性化合物を配向させるためには配向膜を用いることが好ましい。配向膜は、有機化合物（好ましくはポリマー）のラビング処理、無機化合物の斜方蒸着、マイクログループを有する層の形成、あるいはラングミュア・プロジェクト法（LB膜）による有機化合物（例えば、 ω -トリコ酸、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、ステアシル酸メチルなど）の累積のような手段で設けることが出来る。さらに電場の付与、磁場の付与あるいは光照射により配向機能が生じる配向膜も知られている。ポリマーのラビング処理により形成する配向膜がとくに好ましい。ラビング処理はポリマー層の表面を紙や布で一定方向に数回こすることにより実施する。

配向膜に使用するポリマーの種類は、液晶性化合物の配向（特に平均傾斜角）に応じて決定する。

液晶化合物を水平に配向させるためには配向膜の表面エネルギーを低下させないポリマー（通常の配向用ポリマー）を用いる。具体的なポリマーの種類については液晶セルまたは光学補償シートについて種々の文献に記載がある。

いずれの配向膜においても、液晶化合物と透明支持体の密着性を改善する目的で、重合性基を有することが好ましい。重合性基は、側鎖に重合性基を有する繰り返し単位を導入するか、あるいは、環状基の置換基として導入することができる。界面で液晶性化合物と化学結合を形成する配向膜を用いることがより好ましく、かかる配向膜としては特開平9-152509号公報に記載されている。

10

配向膜の厚さは0.01乃至5 μm であることが好ましく、0.05乃至1 μm であることがさらに好ましい。

なお、配向膜を用いて棒状液晶性化合物を配向させてから、その配向状態のまま棒状液晶性化合物を固定して光学異方性層を形成し、光学異方性層のみを偏光子（または透明支持体）上に転写してもよい。

配向状態の固定された棒状液晶性化合物は、配向膜がなくても配向状態を維持することができる。そのため、本発明の円偏光板では、配向膜は（ $\lambda/4$ 板の製造において必須ではあるが）必須ではない。

【0081】

<透明基材フィルム>

20

透明基材フィルムとしては、波長分散が小さいポリマーフィルムを用いることが好ましい。透明基材フィルムは、光学異方性が小さいことも好ましい。基材が透明であるとは、光透過率が80%以上であることを意味する。波長分散が小さいとは、具体的には、 $R_e 400/R_e 700$ の比が1.2未満であることが好ましい。光学異方性が小さいとは、具体的には、面内レターデーション（ R_e ）が20 nm以下であることが好ましく、10 nm以下であることがさらに好ましい。長尺状の透明基材フィルムは、ロール状の形状を有し、ロール状の透明基材フィルムを用いて、光学異方性層を積層してから、必要な大きさに切断することが好ましい。ポリマーの例には、セルロースエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリレートおよびポリメタクリレートが含まれる。セルロースエステルが好ましく、アセチルセルロースがさらに好ましく、トリアセチルセルロースが最も好ましい。ポリマーフィルムは、溶剤キャスト法により形成することが好ましい。透明基材フィルムの厚さは、20乃至500 μm であることが好ましく、50乃至200 μm であることがさらに好ましい。

30

透明基材フィルムとその上に設けられる層（接着層、垂直配向膜あるいは光学異方性層）との接着を改善するため、透明基材フィルムに表面処理（例、グロー放電処理、コロナ放電処理、紫外線（UV）処理、火炎処理）を実施してもよい。透明基材フィルムの上に、接着層（下塗り層）を設けてもよい。

【0082】

<円偏光板の用途>

以上説明した本発明の円偏光板は、非偏光を円偏光にする特性を有し、反射型液晶表示装置や半透過型液晶表示装置などに好ましく用いられる。

40

【実施例1】

【0083】

<実施例1-1. 偏光板Aの作製>

平均重合度2400、けん化度99.9%以上のPVA粉体を純水に溶解して12質量%になるように調整した水溶液を、ポリエステルフィルム上に塗布して40℃、3時間乾燥した後、さらに110℃、60分乾燥を行ない、厚さ50 μm のPVAフィルムを得た。得られたフィルムを30℃の温水で1分間膨潤させ、30℃のヨウ化カリウム/ヨウ素（質量比10:1）の水溶液に浸漬して2倍に縦一軸延伸した。ヨウ化カリウム/ヨウ素（質量比10:1）の水溶液の濃度は、ヨウ素濃度0.38質量%とした。次いで、52℃の

50

4.25%のホウ酸水溶液中で、総延伸倍率が7倍になるように縦一軸延伸し、30℃の水浴に浸漬して水洗し、50℃、4分間乾燥し、厚さ15 μ mの偏光子を得た。

この後、PVA膜の両面に、PVA（株）クラレ製 PVA-124）4%水溶液を接着剤として、保護膜（ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80 μ m））を貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱して偏光板Aを作製した。

【0084】

（単板透過率、偏光度の測定）

偏光板Aを2×5cmにサンプルカットし、島津自記分光光度計UV3100にて透過率を測定した。2枚の偏光板吸収軸を一致させて重ねた場合の透過率をH0（%）、吸収軸を直交させて重ねた場合の透過率をH1（%）として、次式により偏光度P（%）を求めた。

$$P = [(H0 - H1) / (H0 + H1)]^{1/2} \times 100$$

また、単板透過率は1枚のサンプルを用い、400～700nmの透過率を視感度補正して求めた。

偏光板Aの単板透過率は43.2%、偏光度は99.97%であった。

【0085】

（ホウ酸含有量の測定）

偏光板Aの保護膜を剥離し、アスコルビン酸水溶液（0.1質量%）で抽出した液を希釈し（20倍）、ICP-AESにて測定した。偏光板Aのホウ酸含有量は260kg/m³であった。

【0086】

（¹¹B-NMR測定による4架橋点比率の測定）

保護膜を両面除去（クロロホルム膨潤）し、短冊状にカットして、7mm径ローターに詰めた。Bruker社製固体NMR（300MHz）を用いて¹¹B-NMR測定（MAS法、回転3000Hz、パルス1.0 μ sec）を行った。得られたNMRスペクトルの化学シフト-3ppmのピーク強度（s）および11ppmのピーク強度（t）の比（s/t）からホウ酸の4架橋点比率を算出したところ7.2だった。

【0087】

<実施例1-2. 偏光板Bの作製>

平均重合度が2400、膜厚75 μ mのPVAフィルムをヨウ素0.1質量%、ヨウ化カリウム12質量%の水溶液に40℃にて70秒浸漬した。さらにホウ酸4.25質量%、ヨウ化カリウム3.5質量%の水溶液に50℃にて90秒浸漬後、フィルムの両面から、余剰水分を除去し、テンター延伸機に導入した。

該テンター延伸機にて、搬送速度を4m/分、温度65℃湿度98%雰囲気下で5.0倍に延伸した後、幅を一定に保ち、72.5℃で4分乾燥した。この後、テンターより離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、PVA膜の両面に、PVA（株）クラレ製 PVA-124H）4%水溶液を接着剤として、保護膜（ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80 μ m））を貼り合わせ、さらに70℃で10分間加熱して偏光板Bを作製した。偏光板Bの偏光子の厚さは16 μ m、ホウ酸含有量は305kg/m³であり、ホウ酸の4架橋点比率は6.9だった。偏光子の吸収軸方向と保護膜の遅相軸の交差角は90°だった。

【0088】

<実施例1-3. 偏光板Cの作製>

平均重合度が1700、膜厚75 μ mのPVAフィルムをヨウ素0.1質量%、ヨウ化カリウム10質量%の水溶液に40℃にて80秒浸漬した。さらにホウ酸4質量%、ヨウ化カリウム3質量%の水溶液に50℃にて90秒浸漬後、フィルムの両面から、余剰水分を除去し、特開2002-086554号の図2に記載の斜め延伸テンター機に導入した。

該斜め延伸テンター機にて、搬送速度を4m/分、温度65℃湿度98%雰囲気下で5

． 0 倍に延伸した後、幅を一定に保ち、72.5℃で4分乾燥した。この後、テンターより離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、PVA膜の両面に、PVA（（株）クラレ製 PVA-124H）4%水溶液を接着剤として、保護膜（ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80μm））を貼り合わせ、さらに70℃で10分間加熱して偏光板Cを作製した。偏光板Cの偏光子の厚さは17μm、ホウ酸含有量は280kg/m³であり、ホウ酸の4架橋点比率は6.0だった。偏光子の吸収軸方向と保護膜の遅相軸の交差角は45°だった。

<実施例1-4. 比較用偏光板Dの作製>

ホウ酸水溶液の濃度を4.25%、温度を55℃とした以外は、実施例1-1と同様にし 10
て比較用偏光板Dを作製した。

【0089】

比較用偏光板Dの偏光子厚さは15μm、単板透過率は42.2%、偏光度は99.92%であった。また、比較用偏光板Dのホウ酸含有量は180kg/m³であり、ホウ酸の4架橋点比率は3.8であった。

【0090】

<実施例1-5. 比較用偏光板Eの作製>

原反膜厚を75μmとした以外は、実施例1-1と同様にして比較用偏光板Eを作製した 20

【0091】

比較用偏光板Eの偏光子厚さは23μm、単板透過率は42.3%、偏光度は99.95%であった。また、比較用偏光板Eのホウ酸含有量は240kg/m³であり、ホウ酸の4架橋点比率は6.9であった。

【0092】

（耐久試験）

前述の偏光板A～Cおよび比較用偏光板D、Eを、下記2種類の恒温恒湿槽に入れて耐久試験を行い、試験後の単板透過率および 30
偏光度を測定した。

（1）ウェット耐久性：80℃90%RH環境下、24時間放置

（2）ドライ耐久性：100℃ドライ環境下、24時間放置

結果を表1に示す。

【0093】

【表 1】

ウェット耐久性	(80°C90%24時間)				
	単板透過率(%)		ΔT	偏光度(%)	
	試験前	試験後		試験前	試験後 ΔP
偏光フィルムA	43.20	43.90	0.70	99.97	99.85 -0.12
偏光フィルムB	42.90	43.70	0.80	99.95	99.81 -0.14
偏光フィルムC	43.10	43.90	0.80	99.96	99.79 -0.17
比較用偏光フィルムD	42.20	44.98	2.78	99.92	97.10 -2.82
比較用偏光フィルムE	42.41	43.40	0.99	99.96	99.78 -0.18

ドライ耐久性	(100°Cドライ24時間)				
	単板透過率(%)		ΔT	偏光度(%)	
	試験前	試験後		試験前	試験後 ΔP
偏光フィルムA	43.20	43.37	0.17	99.97	99.87 -0.10
偏光フィルムB	42.90	44.10	1.20	99.95	99.86 -0.09
偏光フィルムC	43.10	43.90	0.80	99.96	99.84 -0.12
比較用偏光フィルムD	42.20	43.59	1.39	99.92	99.41 -0.51
比較用偏光フィルムE	42.41	43.23	0.82	99.96	99.84 -0.12

【実施例 2】

【0094】

<光学補償フィルムAの作製>

直鎖アルキル変性PVA (MP-203、クラレ(株)製) 30gに水130g、メタノール40gを加えて攪拌、溶解した後、孔径30 μ mのポリプロピレン製フィルターでろ過して、配向層用塗布液を調製した。

一方、ゼラチン薄膜(0.1 μ m)の下塗り層を有する100 μ mの厚さの支持体であるトリアセチルセルロースフィルム(富士写真フィルム(株)製)を用意し、この支持体上に、上記配向層用塗布液をバーコーターを用いて塗布した。塗布後、60°Cで乾燥した

10

20

30

40

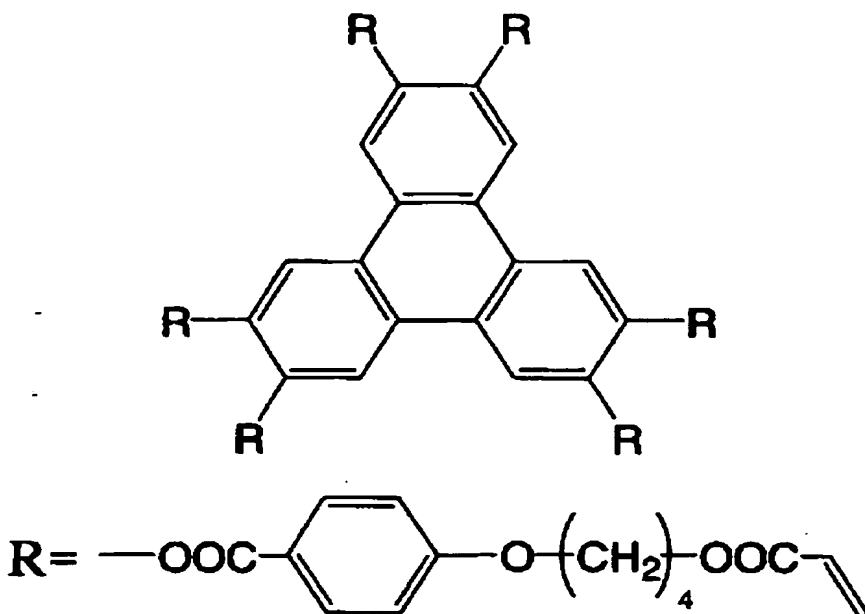
50

後、MD方向にラビング処理を行って、厚さ0.5 μm の配向層を形成した。

次いで、液晶性ディスコティック化合物として下記構造の化合物LC-1を1.6 g、フェノキシジエチレングリコールアクリレート（M-101、東亜合成（株）製）0.4 g、セルロースアセートブチレート（CAB531-1、イーストマンケミカル社製）0.05 g及び光重合開始剤（イルガキュア-907、チバガイギー社製）0.01 gを3.65 gのメチルエチルケトンに溶解した後、孔径1 μm のポリプロピレン製フィルターでろ過して、光学異方性層用塗布液を調製した。

【0095】

【化7】



10

20

【0096】

30

前記配向層上に、上記光学異方性層用塗布液をバーコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥した。その後、120℃でさらに3分間加熱し、液晶の熟成を行ってディスコティック化合物を配向させた。さらに、120℃のまま、160 Wの空冷メタルハライドランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照射強度400 mW/cm²、照射エネルギー量300 mJ/cm²となるように紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ1.8 μm の光学異方性層を形成することにより、光学補償フィルムAを作製した。

【0097】

<楕円偏光板A、D、Eの作製>

前述の実施例1-1、1-4、1-5において、延伸後70℃で4分乾燥した後、PVA膜の両面に、PVAを接着剤として保護膜を貼り合わせる工程を以下の工程に置き換えた。すなわち、延伸後70℃で4分乾燥した後、PVA膜の両面に、PVA（前述のPVA-124A）を接着剤として一方の面をケン化処理した保護膜（富士写真フイルム（株）製フジタック、セルローストリアセート、レターデーション値3.0 nm、膜厚80 μm ）を、他方の面をけん化処理した光学補償フィルムAを用いて貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱した。この際、光学補償フィルムAの配向層のラビング方向が偏光子の延伸方向と一致するように、また光学異方性層が形成されている側と反対側の支持体面が偏光子と貼合されるようにして本発明の楕円偏光板Aおよび、比較用楕円偏光板DおよびEを作製した。

40

【0098】

<楕円偏光板Bの作製>

50

前述の実施例 1-2 において、保護膜の一方をけん化処理した光学補償フィルム A に変更した以外は、実施例 1-2 と同様にして楕円偏光板 B を作製した。この際、光学補償フィルム A の配向層のラビング方向が偏光子の延伸方向と一致するように、また光学異方性層が形成されている側と反対側の支持体面が偏光子と貼合されるようにした。

【0099】

＜楕円偏光板 C の作製＞

前述の実施例 1-3 において、保護膜の一方をけん化処理した光学補償フィルム A に変更した以外は、実施例 1-3 と同様にして楕円偏光板 C を作製した。この際、光学補償フィルム A の配向層のラビング方向が偏光子の延伸方向と一致するように、また光学異方性層が形成されている側と反対側の支持体面が偏光子と貼合されるようにした。

10

【0100】

＜透過型液晶表示装置の作製＞

前述の楕円偏光板 A~E において、富士写真フィルム（株）製フジタックの代わりに市販の防眩性反射防止フィルム（（株）サンリツ製）を用いて楕円偏光板 A'~E' を作製した。

。

図 1 に示すように、楕円偏光板 A を透過型液晶表示装置の液晶セル 5~9 を挟持する 2 枚の偏光板 1、22 のうちのバックライト側の下偏光板 22 として、楕円偏光板 A' を上偏光板 1 として、いずれも視野角補償フィルムの光学異方性層 3、20 を、接着剤を介して液晶セルの電極基板 5、8 に貼合して透過型の液晶表示装置 I を作製した。なお、液晶セルは 3.0 インチ用のものを用いた。

20

楕円偏光板を B~E に変更した以外は同様にして、透過型の液晶表示装置 II~V を作製した。

【0101】

以上で作製した液晶表示装置について、下記方法で液晶表示装置の光洩れを評価した。結果を表 2 に示す。

（液晶表示装置の光漏れ評価）

作製した液晶表示装置を 40℃、30%RH で 1 ヶ月間の使用したのち、液晶表示装置のバックライトを点灯させ、1 時間後に全面を黒表示にして、光漏れを目視で観察した。下記の 4 段階評価を行った。

◎：光洩れなし

30

○：四辺の縁にわずかに光洩れあり

△：四辺の縁にはっきりとした光洩れあり

×：フィルム中央近くまで光洩れあり

【0102】

【表 2】

		光漏れ評価
液晶表示装置 I	本発明	◎
液晶表示装置 II	本発明	○
液晶表示装置 III	本発明	◎
液晶表示装置 IV	比較用	△
液晶表示装置 V	比較用	×

40

【0103】

50

表2に示される結果から、本発明の偏光板を用いた楕円偏光板を用いた液晶表示装置I~IIIは、比較楕円偏光板を用いた液晶表示装置IVおよびVと比べ、光漏れが少ないことが明らかである。

【実施例3】

【0104】

<偏光板Fの作製>

平均重合度が2400、膜厚75 μ mのPVAフィルムの両面をイオン交換水に浸漬して洗浄した後、該PVAフィルムをヨウ素1.0g/L、ヨウ化カリウム120.0g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬した。さらにホウ酸75g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの水溶液に45℃にて90秒浸漬後、フィルムの両面から、余剰水分を除去し、図2の形態のテンター延伸機に導入した。

テンター延伸機にて、搬送速度を4m/分として送出し、温度60℃湿度98%雰囲気下で5.0倍に延伸した後、幅を一定に保ち、70℃で4分乾燥した。

この後、PVA膜の両面に、PVA（株）クラレ製PVA-124H）4%水溶液を接着剤として、保護膜（ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80 μ m））を貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱した。この後、テンターより離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、有効幅500mm、長さ50m、偏光子の厚さ15 μ mのロール形態の偏光板Fを作製した。

【0105】

得られた偏光板において、偏光膜の吸収軸方向は保護膜の遅相軸に対し45°傾斜していた。

【0106】

（単板透過率、偏光度の測定）

偏光板Fを2×5cmにサンプルカットし、島津自記分光光度計UV3100にて透過率を測定した。2枚の偏光板吸収軸を一致させて重ねた場合の透過率をH0（%）、吸収軸を直交させて重ねた場合の透過率をH1（%）として、次式により偏光度P（%）を求めた。

$$P = \left[(H0 - H1) / (H0 + H1) \right]^{1/2} \times 100$$

また、単板透過率は1枚のサンプルを用い、400~700nmの透過率を視感度補正して求めた。

偏光板Aの単板透過率は43.2%、偏光度は99.97%であった。

【0107】

（ホウ酸含有量の測定）

偏光板Fの保護膜を剥離し、アスコルビン酸水溶液（0.1質量%）で抽出した液を希釈し（20倍）、ICP-AESにて測定した。偏光板Aのホウ酸含有量は300Kg/m³であった。

【0108】

（¹¹B-NMR測定による4架橋点比率の測定）

保護膜を両面除去（クロロホルム膨潤）し、短冊状にカットして、7mm径ローターに詰めた。Bruker社製固体NMR（300MHz）を用いて¹¹B-NMR測定（MAS法、回転3000Hz、パルス1.0 μ sec）を行った。得られたNMRスペクトルの化学シフト-3ppmのピーク強度（s）および11ppmのピーク強度（t）の比（s/t）からホウ酸の4架橋点比率を算出したところ7.2だった。

【0109】

<比較用偏光板Gの作製>

平均重合度が2400、膜厚75 μ mのPVAフィルムの両面をイオン交換水に浸漬して洗浄した後、該PVAフィルムをヨウ素1.0g/L、ヨウ化カリウム120.0g/Lの水溶液に25℃にて60秒浸漬した。さらにホウ酸42g/L、ヨウ化カリウム30g/Lの水溶液に25℃にて90秒浸漬後、フィルムの両面から、余剰水分を除去し、図

1の形態のテンター延伸機に導入した。

テンター延伸機にて、搬送速度を4 m/分として送出し、温度60℃湿度98%雰囲気下で4.0倍に延伸した後、幅を一定に保ち、70℃で4分乾燥した。

この後、PVA膜の両面に、PVA（株）クラレ製PVA-124H）4%水溶液を接着剤として、保護膜（ケン化処理した富士写真フイルム（株）製フジタック（セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80μm））を貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱した。この後、テンターより離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、有効幅500mm、長さ50mのロール形態の比較用偏光板Gを作製した。

【0110】

比較用偏光板Gの単板透過率は42.2%、偏光度は99.92%であった。また、比較用偏光板Bのホウ酸含有量は190Kg/m³であり、ホウ酸の4架橋点比率は3.8であった。

【0111】

（耐久試験）

前述の偏光板Fおよび比較用偏光板Gを、下記2種類の恒温恒湿槽に入れて耐久試験を行い、試験後の単板透過率および偏光度を測定した。

（1）ウェット耐久性：80℃90%RH環境下、24時間放置

（2）ドライ耐久性：100℃ドライ環境下、24時間放置

結果を表1に示す。

【0112】

【表3】

ウェット耐久性

（80℃90%24時間）

	単板透過率, T(%)			偏光度, P(%)		
	試験前	試験後	ΔT	試験前	試験後	ΔP
偏光フィルムF	43.20	43.90	0.70	99.97	99.85	-0.12
比較用偏光フィルムG	42.20	44.98	2.78	99.92	97.10	-2.82

ドライ耐久性

（80℃90%24時間）

	単板透過率, T(%)			偏光度, P(%)		
	試験前	試験後	ΔT	試験前	試験後	ΔP
偏光フィルムF	43.20	43.37	0.17	99.97	99.87	-0.10
比較用偏光フィルムG	42.20	43.59	1.39	99.92	99.41	-0.51

【実施例4】

【0113】

<λ/4板の作製>

（第1光学異方性層の形成）

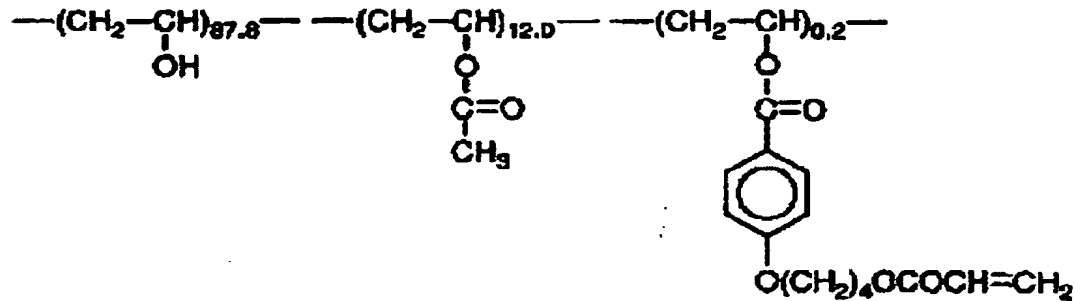
厚さ80μm、幅680mm、長さ500mの光学的に等方性のトリアセチルセルロースフィルム（酢化度60.9%）を透明支持体として用いた。この透明支持体の両面をケン化処理した後、下記組成の配向膜塗布液を透明支持体の片面に連続的に塗布、乾燥し、厚さ1μmの配向膜を形成した。次いで、透明支持体の長手方向に対し左手30°の方向に連続的に配向膜上にラビング処理を実施した。

【0114】

（配向膜塗布液組成）

下記の変性ポリビニルアルコール 10 質量%
 水 371 質量%
 メタノール 119 質量%
 グルタルアルデヒド 0.5 質量%
 【0115】
 【化8】

変性ポリビニルアルコール



10

【0116】

上記配向膜の上に、下記の組成の第1光学異方性層用塗布液をバーコーターを用いて連続的に塗布、乾燥、および加熱（配向熟成）し、さらに紫外線照射して厚さ2.0 μmの第1光学的異方性層を形成した。第1光学的異方性層は透明支持体の長手方向に対して30°の方向に遅相軸を有していた。また、第1光学異方層の550 nmにおけるレターデーション値（Re550）は265 nmであった。（なお、レターデーションは、王子計測（株）製 KOBRA 21DHを用いて測定した。） 20

【0117】

（第1光学異方性層用塗布液組成）

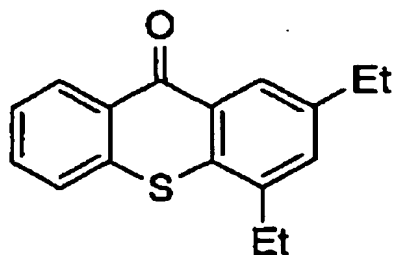
棒状液晶性化合物（例示化合物 I-2）	38.1 質量%
下記の増感剤	0.38 質量%
下記の光重合開始剤	1.14 質量%
下記の添加剤	0.38 質量%
グルタルアルデヒド	0.04 質量%
メチルエチルケトン	60.0 質量%

30

【0118】

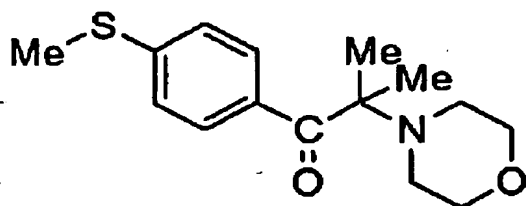
【化9】

増感剤



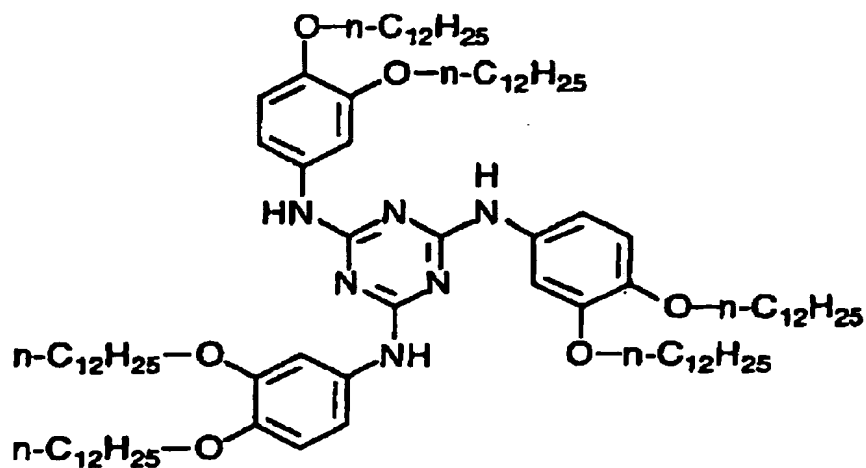
10

光重合開始剤



20

添加剤



30

40

【0119】

(第2光学異方性層の形成)

上記で作製した第1光学異方性層の遅相軸に対し右手60°となるように連続的に第1光学異方性層上にラビング処理を施した。

ラビング処理した第1光学異方性層の上に、下記の組成の第2光学異方性層用塗布液を、バーコーターを用いて連続的に塗布、乾燥、および加熱(配向熟成)した。さらに紫外線照射して厚さ1.0 μmの第2光学異方性層を形成し、位相差板(λ/4板A)

50

を作製した。

【0120】

(第2光学異方性層用塗布液組成)

棒状液晶性化合物(例示化合物 I-2) 38.4質量%

第1光学異方性層用塗布液に用いた増感剤 0.38質量%

第1光学異方性層用塗布液に用いた光重合開始剤 1.15質量%

例示化合物(V-1) 0.06質量%

メチルエチルケトン 60.0質量%

【0121】

本発明の $\lambda/4$ 板Aのレターデーション(面内位相差)は測定波長450nmにおいて111nm、測定波長550nmにおいて135nm、測定波長630nmにおいて144nmであった。

【0122】

<円偏光板Aの作製>

前述の実施例3の偏光板Fにおいて、延伸後70℃で4分乾燥した後、PVA膜の両面にPVAを接着剤として保護膜を貼り合わせる工程を以下のように置き換えた。すなわち、PVA膜の両面のうち、一方の面にケン化処理した富士写真フイルム(株)製フジタック(セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80 μ m)、他方の面にけん化処理した $\lambda/4$ 板Aを貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱した。この際、 $\lambda/4$ 板Aの第1光学異方層および第2光学異方性層が形成されている側と反対側の支持体面が偏光膜と貼合されるようにした。その後、テンターより離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、有効幅500mm、長さ50mのロール形態の円偏光板Aを作製した。

【0123】

<円偏光板Bの作製>

WO00/26705号公報の実施例3に従って、ポリカーボネート共重合体延伸フィルム($\lambda/4$ 板B)を作製した。

面内位相差は、波長450nmにおいて148.5nm、波長550nmにおいて161.1nm、波長650nmにおいて162.9nmであった。

また、次式でK値を定義した。

$$K = (n_z - (n_x + n_y) / 2) \times d$$

式中、 n_x 、 n_z は、フィルムの三次元屈折率でそれぞれx軸、y軸、z軸方向の屈折率であり、dはフィルムの厚さである。波長450nmにおけるK値は-73.8、波長550nmにおけるK値は-80.5、波長650nmにおけるK値は-81.5であった。

【0124】

(接着剤層の形成)

ポリエステル系樹脂溶液(東洋モートン社製「商品名;TM-593」)100質量部に、イソシアネート系硬化剤溶液(東洋モートン社製「商品名;CAT-561」)18質量部を配合後、酢酸エチルで固形分濃度が20質量%になるように希釈して、ポリウレタン系接着剤溶液Aを得た。この接着剤溶液Aをコロナ放電処理を施した上記 $\lambda/4$ 板Bの表面にバーコーターで塗布した。

【0125】

($\lambda/4$ 板Bと一体化した円偏光板Bの作製)

前述の実施例3の偏光板Fにおいて、延伸後70℃で4分乾燥した後、PVA膜の両面に、PVAを接着剤として保護膜を貼り合わせる工程を以下のように置き換えた。すなわち、PVA膜の両面のうち、一方の面にケン化処理した富士写真フイルム(株)製フジタック(セルローストリアセテート、レターデーション値3.0nm、膜厚80 μ m)、他方の面に接着剤層の形成された $\lambda/4$ 板Bを貼り合わせ、さらに70℃で30分間加熱した。この際、 $\lambda/4$ 板Bの接着剤層が偏光膜と貼合されるようにした。その後、テンター

より離脱し、幅方向から3cm、カッターにて耳きりをし、有効幅500mm、長さ50mのロール形態の円偏光板Bを作製した。

【0126】

<比較用円偏光板CおよびDの作製>

偏光板Gと $\lambda/4$ 板Aとの組み合わせで比較用円偏光板Cを、円偏光板Aと同様にして作製した。また、偏光板Gと $\lambda/4$ 板Bとの組み合わせで比較用円偏光板Dを円偏光板Bと同様にして作製した。

【0127】

<円偏光板A～Dを用いた半透過型液晶表示装置の作製>

2枚の円偏光板103、103'の $\lambda/4$ 板102、102'の面側を接着剤を介して液晶セル107と貼り合わせて、表示面側から保護膜106、偏光膜101、 $\lambda/4$ 板102、液晶セル107、 $\lambda/4$ 板102'、偏光膜101'、及び保護膜106'がこの順に積層され、さらにバックライト108が表示面側と反対側に設けられた半透過型液晶表示装置Aを作製した。また、円偏光板B～Dを用いて同様に半透過型液晶表示装置A～Dを作製した。なお、液晶セルは2インチ用のものを用いた。

【0128】

(液晶表示装置の評価)

(1) 反射モード時の表示品位

ミノルタ(株)製の分光測色計CM-2002を用いて液晶表示装置の白色表示の反射率と黒色表示の反射率とを湿熱耐久試験前後で測定し、コントラスト比を算出した。結果を表3に示した。

(2) 透過モード時の表示品位

TOPCOM(株)製の輝度計BM-5Aを用いてバックライト点灯時の液晶表示装置の白色表示の輝度と黒色表示の輝度とを湿熱耐久試験前後で測定し、コントラスト比を算出した。結果を表3に示した。

(3) 湿熱耐久試験

60℃、相対湿度90%で500時間放置を行った。

【0129】

【表4】

	半透過型液晶表示装置			
	A	B	C	D
	本 発 明		比 較 用	
①反射モード時 コントラスト比(初期)	14:1	12:1	8:1	7:1
(耐久試験後)	12:1	11:1	4:1	3:1
②透過モード時 コントラスト比(初期)	110:1	100:1	80:1	75:1
(耐久試験後)	105:1	95:1	40:1	35:1

【0130】

表3に示された結果より、本発明の円偏光板A及びBを用いた半透過型液晶表示装置A

及びBは、比較用円偏光板C及びDを用いた半透過型液晶表示装置C及びDと比較して、反射モードおよび透過モードでの初期コントラストに優れ、また耐久性にも優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【0131】

【図1】 実施例2における透過型液晶表示装置の層構成を示す概略平面図

【図2】 PVAフィルムを斜め延伸する方法を示す概略平面図。

【図3】 実施例4における半透過型液晶表示装置の層構成を示す概略平面図

【符号の説明】

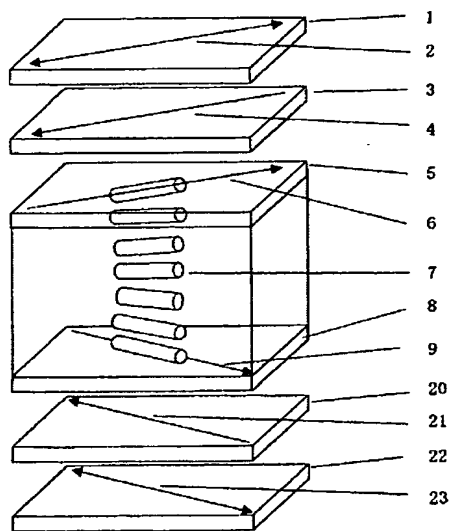
【0132】

- | | |
|---|----|
| 1 上偏光板 | |
| 2 上偏光板吸収軸 | |
| 3 上光学異方性層 | |
| 4 上光学異方性層配向制御方向 | |
| 5 液晶セル上電極基板 | |
| 6 上基板配向制御方向 | |
| 7 液晶層 | |
| 8 液晶セル下電極基板 | |
| 9 下基板配向制御方向 | |
| 20 下光学異方性層 | 10 |
| 21 下光学異方性層配向制御方向 | |
| 22 下偏光板 | |
| 23 下偏光板吸収軸 | |
| (イ) フィルム導入方向 | |
| (ロ) 次工程へのフィルム搬送方向 | |
| (a) フィルムを導入する工程 | |
| (b) フィルムを延伸する工程 | |
| (c) 延伸フィルムを次工程へ送る工程 | |
| A1 フィルムの保持手段への噛み込み位置とフィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：右） | 20 |
| B1 フィルムの保持手段への噛み込み位置（左） | |
| C1 フィルム延伸の起点位置（実質保持開始点：左） | |
| Cx フィルム離脱位置とフィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：左） | |
| Ay フィルム延伸の終点基準位置（実質保持解除点：右） | |
| L1-L2 左右のフィルム保持手段の行程差 | |
| W フィルムの延伸工程終端における実質幅 | |
| θ 延伸方向とフィルム進行方向のなす角 | |
| 11 導入側フィルムの中央線 | |
| 12 次工程に送られるフィルムの中央線 | |
| 13 フィルム保持手段の軌跡（左） | 30 |
| 14 フィルム保持手段の軌跡（右） | |
| 15 導入側フィルム | |
| 16 次工程に送られるフィルム | |
| 17、17' 左右のフィルム保持開始（噛み込み）点 | |
| 18、18' 左右のフィルム保持手段からの離脱点 | |
| 101、101' 偏光膜 | |
| 102、102' $\lambda/4$ 板 | |
| 103、103' 円偏光板 | |
| 106、106' 保護膜（フジタック） | |
| 107 液晶セル | 40 |

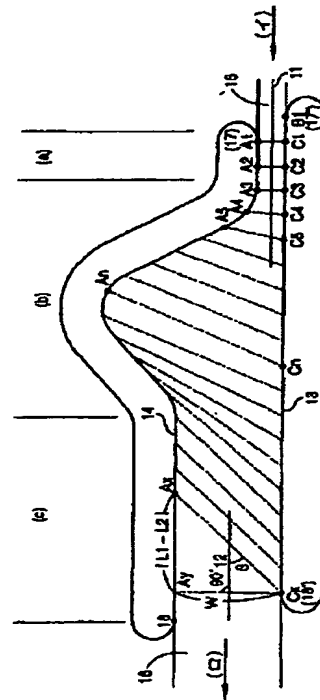
108 バックライト

109 半透過型液晶表示装置

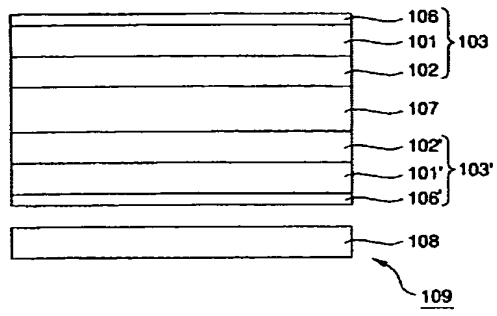
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(72)発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H049 BA02 BA03 BA04 BA06 BA07 BA27 BB03 BB43 BC22

2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z FB02 FB12 FC07 LA02 LA04 LA06

LA16 LA20